

ELISETE GUIMARÃES

**CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS BASÁLTICOS ATRAVÉS DE ANÁLISES
QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA EM LABORATÓRIO E POR SATÉLITE.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de doutora.

Orientador: Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA, FEVEREIRO DE 2006.

Aos meus pais, Ricardo e Teresa, pelo esforço, dedicação e exemplo de vida, pois nos méritos de minhas conquistas há muito de suas presenças.

Ao Julio, que com amor compreensão e companheirismo me apoiou para que me sentisse confiante para superar momentos de indecisão.

A toda minha família pelo amor e confiança e apoio, tão presentes e importantes, mesmo na distância.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que é força de todas as crenças, de todos os povos.

Ao prof. Antonio Salvio Mangrich, pela amizade, dedicação e confiança que depositou em mim, sem dúvida contribuindo para me transformar em uma profissional cada vez melhor.

A Prof^a. Dr^a Iara Messerschmidt, pela amizade e contribuição dispensada.

A Prof^a Dr^a Sueli Maria Dreschel pela participação da banca examinadora.

A Prof^a Dr^a Ana Lúcia Ramalho Mercê pela participação da banca examinadora.

Ao Prof . Dr. Bruno Szpoganicz, pela participação da banca examinadora.

Ao prof. Dr. Flavio Jorge Ponzoni, pela participação na banca examinadora.

Aos Docentes do curso de Pós-Graduação, por me ensinarem a aprender.

Aos Funcionários do departamento pela amizade dispensada, Sônia, Neusa e Juny.

Aos colegas Rodrigo e Betânia pelas discussões e sugestões sobre o tema.

A Tatiane, Cristiane, Jeniffer, Andréia, Regiane, Arai, Sílvio pelo agradável convívio.

Ao Prof. Dr. Alceu Assmann, pela indicação das áreas de coletas das amostras e pelas informações a respeito da caracterização da área experimental.

Ao IAPAR - Pato Branco-PR, pela concessão da área para coleta das amostras.

Ao INPE-MCT, pela concessão das imagens de satélite.

Ao curso de Pós-Graduação em Química, pela segunda acolhida e contribuição para a formação científica.

A UFPR, pelo apoio e facilidade concedidas para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

A UTFPR, pela liberação para realização do doutorado.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS	ix
RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVOS	5
2.1 Estratégias de Ação e Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO I: ESTUDO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM VISTA AO SEQUESTRO DE CARBONO	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 Histórico e Uso do Solo	8
3.2 Processos de Formação do Solo	10
3.3 Matéria Orgânica do Solo (MOS)	11
3.4 Sequestro de Carbono no Solo	13
3.5 Formação das Substâncias Húmicas (SH) nos Solos	14
3.6 Composição das Substâncias Húmicas (SH)	16
3.7 Estrutura das Substâncias Húmicas (SH)	17
3.8 Radicais Livres Orgânicos (RLO)	19
3.9 A Natureza dos Sítios de Complexação	20
3.10 Alifaticidade e Aromaticidade	22
3.11 Macro e Micronutrientes do Solo	23
3.12 Minerais Existentes no Solo	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Histórico da Área de Estudo	25
4.2 Coleta de Amostras de Solo	26
4.3 Métodos de Extração e Purificação de SH	26
4.3.1 Extração de AH com Hidróxido de Sódio NaOH	27
4.3.2 Extração de AH usando Pirofostato de Sódio $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	27
4.3.3 Purificação dos Ácidos Húmicos	27
4.3.4 Remoção de Impurezas Inorgânicas	28
4.3.5 Remoção das Impurezas Orgânicas	28
4.3.6 Diálise dos Ácidos Húmicos	28
4.3.7 Purificação da Humina	28
4.4 Técnicas Usadas na Caracterização das SH	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Determinação do teor de MO e cinzas de AH e HU por combustão.	37
5.2 Difração de Raios-X (XRD)	37
5.3 Fluorescência de Raios-X de Solo (XRF)	40
5.4 Análise Elementar de C H N	42
5.5 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (DRUV-VIS)	42
5.6 Espectroscopia no Infravermelho Por Transformada de Fourier (FTIR) Reflectância Difusa (DRIFT)	45
5.7 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	50
5.8 Variação de Potência	58
5.9 Manejo Adequado para o Sequestro de Carbono no Solo	59
5.10 Conclusão Parcial	62
CAPÍTULO II: ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO SOLO ATRAVÉS DE SENSORES DE SATÉLITES	64
6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	64

6.1.	Interações da energia eletromagnética (radiação solar) com a atmosfera e com o solo	64
6.2.	Evolução dos sistemas orbitais de satélites artificiais.....	65
6.3.	Caracterização espectral dos solos.....	66
7.	Materiais e Métodos.....	68
CAPÍTULO II - 1ª PARTE.....		70
8	SATÉLITE-LANDSAT-7 ETM ⁺	70
8.1	Resultados e Discussão	72
8.1.1	Análises Físico-Químicas	72
8.1.2	Comportamento espectral dos solos obtido pelo sensor ETM ⁺ do Satélite Landsat-7	74
8.1.3	Análise de componentes principais com os dados de laboratório e do Landsat ..	77
8.1.4	Conclusões Parciais.....	82
CAPÍTULO II – 2ª PARTE		84
9	SATÉLITE - CBERS-2.....	84
9.1	Caracterização dos sítios de amostragem sob manejo de plantio direto.	85
9.2	Caracterização espectral das amostras de Solos e dos sítios de amostragem	86
9.3	Resultados e Discussão	88
9.4	Conclusões Parciais.....	99
10	CONCLUSÕES	101
11	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	104
REFERÊNCIAS.....		105
ANEXO I		113
ANEXO II.....		114
ANEXO III.....		115
ANEXO III.....		115
ANEXO IV		116
ANEXO V.....		117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição das amostras e das áreas de estudo.....	26
Tabela 2: Teores de MO e cinzas para AH e HU.....	37
Tabela 3: Distância Interplanar (Å) e 2 theta (nm) dos minerais encontrados nos difratogramas de raios-X nas amostras de solo e humina.....	38
Tabela 4: Dados de fluorescência de raios-x das amostras de solo e da rocha.....	40
Tabela 5: Composição elementar e razão atômica das amostras de AH.....	42
Tabela 6: Percentagem de aromaticidade estimada a partir das propriedades espectroscópicas UV-VIS.....	45
Tabela 7: Índice de hidrofobicidade (IH) e índice de condensação (IC) para AH.....	50
Tabela 8: Parâmetros de EPR para complexos de cobre.....	56
Tabela 9: Teores de RLO (spin g ⁻¹) largura de linha(g) e (RLO)	57
Tabela 10: Faixas espectrais das bandas do sensor ETM do satélite LANDSAT-7, correspondentes a faixa espectral dos dados obtidos em laboratório	71
Tabela 11: Dados das análises físico-químicas do latossolos sob diferentes sistema de manejos.....	73
Tabela 12: Dados espectrais de laboratório e orbital do latossolo submetidos a diferentes manejos	73
Tabela 13: Componentes principais (PC) e as percentagens de participação na avaliação dos dados	77
Tabela 14: Faixas espectrais das bandas dos sensores CCD e IRMSS correspondentes aos espectros de obtidos em laboratório.....	85
Tabela 15: Identificação das amostras de solo.....	86
Tabela 16: Dados físico-químicos de diferentes solos submetidos ao mesmo manejo	88
Tabela 17: Dados espectrais de laboratório e orbital de diferentes solos submetidos ao mesmo manejo.....	88
Tabela 18: Percentagem de participação na avaliação dos dados capturada pela PCA.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de alteração de um mineral pelo intemperismo (LEPSCH, 2002).....	10
Figura 2: Modelo de substância húmica (STEVENSON, 1994).	18
Figura 3: Modelo de substância húmica (GUELZOFF & RICE 1994).....	19
Figura 4: Representação da reação de formação de para semiquinona (SENESI, 1990)	20
Figura 5: Representação de um complexo metálico de esfera interna em SH (DOMY, 1992).	21
Figura 6: Representação de um complexo metálico de esfera externa em SH (DOMY, 1992).	22
Figura 7: (A) Para 2,3- -diidróxitereftalamida (B): 2,3-diidróxibenzoamida	22
Figura 8: Mecanismo de interação entre SH e metal (PICCOLO <i>et al.</i> , 1996).	24
Figura 9: Esquema da reação de liberação das SH com fosfato.	27
Figura 10: Gráfico da razão E_4/E_6 x aromaticidade (PEREIRA, 2004).....	33
Figura 11: Difrátogramas de raios-x das amostras: (A) solos e (B) HU	38
Figura 12: Difrátograma de raios-x das amostras de AH.....	39
Figura 13: Gráfico do fator de enriquecimento dos óxidos metálicos e fósforo, no solo com relação a rocha-mãe	41
Figura 14: Espectros de DRUV-VIS de amostras de solo	43
Figura 15: Espectro de DRUV-VIS das amostras de HU	43
Figura 16: Espectro de DRUV-VIS das amostras de AH	44
Figura 17: Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) para amostras de solo	46
Figura 18: Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) para amostras de HU	47
Figura 19: Espectros no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para amostras de AH	48
Figura 20: Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) para amostras de AH	49
Figura 21: (A) Espectro de EPR de HUPC (5000G/ 77 K) (sem tratamento) (B) Espectro de EPR de HUPC (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	51
Figura 22: Espectro de EPR de HUPD (5000G/ 77 K) (sem tratamento) (B) Espectro de EPR de HUPD (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	51
Figura 23: (A) Espectro de EPR de HUME (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (B) Espectro de EPR de HUMP (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).....	52
Figura 24: (A) Espectro de EPR de HUPA 5000 G 77 K (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (B) Espectro de EPR de HUES 5000 G 77 K (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).....	53
Figura 25: Espectro de EPR de AH a 77 K e 5000 G	53
Figura 26: Espectro de EPR de AH 5000G/300 K.....	54
Figura 27: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K experimental e simulado (A) AHPD (B) AHPC..	55
Figura 28: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K experimental e simulado (A) AHMN (B) AHMP	55
Figura 29: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K experimental e simulado (A) AHPA (B) AHES..	55
Figura 30: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K (A) AHME-experimental (B) AHME-simulado (detalhe da constante superhiperfina do cobre com nitrogênio)	56
Figura 31: Gráfico da curva de saturação de potência do sinal de EPR	58
Figura 32: Curva completa de saturação de potência para amostras de AH (0,002 a 200 mw)	59
Figura 33: Percentagem de variância capturada para as oito variáveis analisadas	60
Figura 34: Gráfico dos componentes principais PC1 x PC2.....	61
Figura 35: Gráfico dos componentes principais PC1 X PC3	62
Figura 36: Espectro referentes às bandas (B1-B7)captada pelo sensor ETM ⁺ LANDSAT-7	74
Figura 37: Espectro de DRUV-VIS de solo obtidos em laboratório correspondente as bandas do LANDSAT-7	75
Figura 38: Acoplamento de íons Fe^{3+} sugerido pela transição de campo ligante	76
Figura 39: Espectro de DRIFT de solo obtidos em laboratório correspondente as bandas do LANDSAT-7	76
Figura 40: Percentagem de variância capturada para 21 variáveis analisadas pela PCA	78

Figura 41: Gráfico das componentes principais PC1 x PC2	79
Figura 42: Gráfico das componentes principais PC1 x PC3	80
Figura 43: Resposta espectral do solo obtida em laboratório	81
Figura 44: Resposta espectral das bandas do sensor ETM do satélite LANDSAT-7	82
Figura 45: Difrátogramas de raios-X das amostras de diferentes sítios de solos submetidos ao mesmo manejo	89
Figura 46: Espectros da região visível e parte do infravermelho próximo, com as bandas espectrais do CBERS-2	90
Figura 47: Bandas espectrais do IRMSS do CBERS-2 na região do infravermelho	92
Figura 48: Percentagem de variância capturada para 25 variáveis	93
Figura 49: Gráfico das componentes principais PC1 x PC2	94
Figura 50: Gráfico das componentes principais PC1 x PC3	95
Figura 51: Gráfico das componentes principais PC1 X PC4	96
Figura 52: Espectros obtidos em laboratório, correspondentes aos sensores CCD (E1 a E5) e IRMSS (E6 a E8) do satélite CBERS-2	98
Figura 53: Espectros, correspondentes as bandas dos sensores CCD (E1 a E5) e IRMSS (E6 a E8) do satélite CBERS-2	98
Figura 54: Localização da área e identificação dos pontos de amostragem no estudo da reflectância do satélite LANDSAT-7	113
Figura 55: Localização da área e identificação dos pontos de amostragem no estudo da reflectância do satélite CBERS-2	114
Figura 56: Fluxograma de extração de AH (PICCOLO, 1996)	115
Figura 57: Fluxograma de extração de HU (PICCOLO, 1996)	116

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

A= Constante e acoplamento hiperfino por espectroscopia de EPR

AF= Ácidos fúlvicos

AH= Ácidos húmicos

AHPD = ácido húmico de solo submetido a plantio direto

AHPC = ácido húmico de solo submetido a plantio convencional

AHMN = ácido húmico de solo submetido a mata nativa

AHME = ácido húmico de solo submetido a mata reflorestada com *eucaliptus*

AHMP = ácido húmico de solo submetido a mata reflorestada com *pinus*

AHPA = ácido húmico de solo submetido a pastagem

AHES = ácido húmico de solo submetido a plantio direto com adição de esterco suíno

B1 - B5 bandas (CCD) do sensor ETM+

B6 - B8 bandas (IRMSS) do sensor ETM⁺

CBERS-2 = China Brazil Earth Resources Satellite-2

CCD = Câmera imageadora de alta resolução

Cfb: Clima Meso térmico superúmido chuvoso (Classificação de Köppen)

CX = Cambissolo Háptico

DOS = (dark object subtraction) Subtração do objeto escuro no ajuste de banda espectral de satélite.

DRIFT= Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por Reflectância difusa

DRUV-VIS= Espectroscopia no ultravioleta por reflectância difusa

E₄/E₆= Razão entre as absorbâncias 465 nm e 665 nm

E1 - E5 Espectros obtidos em laboratório referentes às bandas CCD

E6 - E8 Espectros obtidos em laboratório referentes às bandas IRMSS

EPR= Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

ETM = Enhanced Thematic Mapper

FTIR= Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

g= Fator de proporcionalidade que depende da posição de elétrons desemparelhados (EPR)

g_e= fator g do elétron livre

HU= huminas

HUES = Humina de solo submetido a plantio direto com adição de esterco suíno

HUME = Humina de solo submetido a mata reflorestada com *eucaliptus*

HUMN = Humina de solo submetido a mata nativa

HUMP = Humina de solo submetido a mata reflorestada com *pinus*

HUPA = Humina de solo submetido a pastagem

HUPC = Humina de solo submetido a plantio convencional

HUPD = Humina de solo submetido a plantio direto
 IC= índice de condensação molecular
 IH= índice de hidrofobicidade
 IRMSS = Imageador por varredura de média resolução
 LANDSAT-7 = Land Remote Sensing satellite
 LVd = Latossolo Vermelho distroférico
 MI =Matéria inorgânica
 MO =Matéria orgânica
 MOS = Matéria orgânica do solo
 NDVI= Índice de vegetação normalizad por diferença
 NVd = Nitossolo Vermelho distroférico
 $P^{1/2}$ = Potência a meia saturação
 RL = Neossolo Litólico
 RLO: radical livre orgânico
 RU = Neossolo Flúvico
 SH= substâncias húmicas
 SES = solo submetido plantio direto com adição de esterco suíno
 SME = solo submetido mata reflorestada com *eucalyptus*
 SMN = solo submetido mata nativa
 SMP = solo submetido mata reflorestada com *pinus*
 SPA = solo submetido pastagem
 SPC = solo submetido plantio convencional
 SPD = solo submetido plantio direto
 SP= Padrão Strong Pitch
 T1= Tempo de relaxação spin-rede em espectroscopia de EPR
 XRD= Difração de raios-X
 XRF= Espectroscopia de Fluorescência de raios-X
 WFI = câmera imageadora de amplo campo de visada
 ν = Estiramento por espectroscopia no infravermelho
 2 ν = Primeiro sobreton por espectroscopia no infravermelho
 3 ν = Segundo sobreton por espectroscopia no infravermelho
 δ = Deformação por espectroscopia no infravermelho

RESUMO

Nesta tese, no capítulo I, foram realizadas análises espectroscópicas por EPR, FTIR, DRFIT, DRUV-VIS, XRF e DRX em um latossolo vermelho distroférico submetido a diferentes manejos e nas frações ácido húmico e humina. O objetivo deste trabalho foi o de avaliar qual seria o tipo de manejo com maior potencial para seqüestrar o carbono no solo. Os resultados das técnicas estudadas mostraram que dentre os solos com cobertura vegetal, o solo de mata nativa (SMN) apresenta compostos menos humificados, como proteínas, e MO mais jovem. O solo de mata reflorestada com *eucalyptus* (SME) apresenta MO mais recalcitrante, e mais humificada. O solo de mata reflorestada com *pinus* (SMP) apresenta estruturas menos humificada, com MO de mais difícil decomposição. O solo de plantio direto (SPD) apresentou MO mais jovem decorrente de ambiente menos oxidativo, promovendo diminuição no grau de humificação da MO. O solo sob plantio convencional (SPC) tem maior participação de estruturas hidrofóbicas e maior teor de carbono. As amostras de huminas possuem elevado teor de argilominerais. As interações entre os minerais de argila e a MO são importantes para estabilização contras às reações de mineralização. Os espectros de DRIFT das amostras do solo inteiro e das huminas mostraram a importância de ácidos húmicos e fúlvicos na retenção de água pelo solo. No segundo capítulo, parte I, estudou-se o comportamento espectral das amostras de um mesmo solo (latossolo) submetido a diferentes manejos por reflectância difusa (DRUV-VIS e DRIFT) através de dados obtidos em laboratório e pelo sensor ETM do satélite LANDSAT-7. Resultados de análise por quimiometria (PCA) mostraram nítida correlação entre as bandas do satélite LANDSAT e os espectros obtidos no laboratório. Na segunda parte do capítulo II, estudou-se o comportamento espectral dos dados de reflectância difusa de amostras de diferentes solos com o mesmo sistema de manejo (plantio direto). Neste caso compararam-se dados dos sensores CCD e IRMSS do satélite CBERS-2 com os de laboratório. Observou-se no estudo da resposta espectral para ambos os satélites (LANDSAT-7 e CBERS-2) que interferentes, como MO, teores de óxidos de ferro e de alumínio, areia, silte e argila têm grande influência no comportamento da curva espectral dos solos analisados. Em relação à análise por PCA, os dados do LANDSAT-7 se correlacionaram melhor com os dados de laboratório que os dados do satélite CBERS-2.

ABSTRACT

In the chapter I of this thesis, a “distroferic red latosoil” submitted to different soil management and its humic acid and humin fractions were studied by spectroscopic analysis as EPR, FTIR, DRIFT, DRUV-VIS, XRF, and XRD. The aim of this work was to evaluate which soil management would present better potential for carbon sequestration. The results suggest that among the vegetable coverage soils, the native forest soil (SMN) presented less humified compounds as proteins and younger OM. The reforested soil with *eucalyptus* (SME) presented more recalcitrant and humified OM. The reforested soil with *pinus* (SMP) presented less humified structures with OM not easily decomposable. The soil under low tillage management (SPD) presented younger OM from less oxidative environment promoting decreasing in the OM humification degree. The soil under conventional tillage (SPC) presented higher hydrophobic structures and higher carbon content. The humin samples presented higher content of clay minerals. The interactions between the clay minerals and the OM are important to stabilization against the mineralization reactions. The DRIFT spectra of the whole soil and humin samples showed the importance of the humic and fulvic acids in the water retention by the soil. At the second chapter, first part, the spectral behavior of diffuse reflectance data (DRUV-VIS and DRIFT) from soil samples (latosoil) submitted to different managements through the laboratory obtained data and through the ETM sensor from the LANDSAT-7 satellite was studied. The results by chemometric analysis (PCA) showed clear correlation between the bands from the satellite LANDSAT and the spectra obtained in laboratory. In the second part of the chapter II the spectral behavior of the diffuse reflectance data from different soil samples under the same management system (low tillage) was studied. In this case it was compared data from CCD and IRMSS sensors of the CBERS-2 satellite with the laboratory data. For both satellites (LANDSAT-7 and CBERS-2) the spectral results showed that interferences as OM, iron and aluminum oxides, sand, silt and clay presented high influence on the spectral curve behavior of the analyzed soils. By the PCA analysis, the LANDSAT-7 data presented better correlation with the laboratory data than the CBERS-2 satellite data.

INTRODUÇÃO

O futuro da Terra, e da agricultura em particular, está ameaçado devido ao aquecimento global e à diminuição do ozônio estratosférico (LAL, 2005). A extensão do solo cultivado pelo homem foi se expandindo com o crescimento populacional e o progressivo domínio da energia, criando condições para romper equilíbrios ecológicos milenares (LEPSCH, 2002). Desde então, a humanidade vem se preocupando em encontrar novas maneiras de preservar o solo como fonte de seu sustento (BRAGA, 2002). Além disso, o aperfeiçoamento de práticas agrícolas tem grande potencial para aumentar a quantidade de carbono seqüestrado pelos solos cultiváveis (LAL, 2005).

O CO₂ é de importância fundamental em vários processos que se desenvolvem na Terra; participa, por exemplo, da fotossíntese como fonte de carbono para formação da matéria que compõe as plantas terrestres e marinhas e também na manutenção do calor da Terra. A quantidade de CO₂ na atmosfera depende do equilíbrio entre as grandes quantidades de carbono armazenadas nos reservatórios (oceanos, solo e atmosfera). As trocas entre esses reservatórios alteraram-se lentamente no passado devido á mudanças geológicas, e agora, estão sofrendo alterações mais rápidas por causa da ação antrópica (MARCONDES, 1990).

No ciclo do carbono terrestre, os solos contêm a maior fração de carbono em relação à vegetação e à atmosfera. Aproximadamente 75% do carbono controlado bioticamente encontra-se na matéria orgânica dos solos (MOS), constituindo um dos maiores depósitos desse elemento na superfície na Terra (BOUCOT *et al.*, 2001). Conseqüentemente, o solo é considerado o maior reservatório e o principal sumidouro de carbono; este é entendido como “seqüestrado” quando, por um longo tempo, pode residir nos solos e, assim, ficar impedido de retornar à atmosfera.

Diz-se que a heterogeneidade da MOS é estratégia evolutiva de estabilidade contra a degradação, e conseqüente mineralização, realizada pelos organismos (MANGRICH *et al.*, 1998). Outra forma de preservação dá-se pela intercalação da MOS entre camadas de argilas ou de óxidos-hidróxidos metálicos lamelares tornando-a, assim, inacessível aos microrganismos do solo. Este, por sua vez, sob florestas tropicais e temperadas, gramíneas e solos agricultáveis apresentam melhor potencial para seqüestrar carbono (SWIFT, 2001; PICCOLO, 1996; HAYES, 2001). Dos sistemas agrícolas de

manejo, o plantio direto (PD), isto é, quando não se revolve o solo ou revolve-se o mínimo, tem sido considerado o de menor impacto negativo principalmente nos solos tropicais e subtropicais, se comparado ao plantio convencional (PC) (NOVOTNY, 1999).

O monitoramento dos solos é o principal desafio para os cientistas, dada a importância da MO tanto quantitativa quanto qualitativamente para a agricultura e para o estudo do carbono global. A avaliação qualitativa raramente é considerada nas avaliações dos solos no sequestro de C.

Nesta pesquisa procurou-se estudar que influências através da decomposição da MO os tipos de manejos aplicados no cultivo do solo têm no aumento do efeito estufa.

Estudos envolvendo sensoriamento remoto, espectroscopia com equipamentos acoplados em aviões ou satélites artificiais poderão ajudar na expansão da atividade agrícola de forma a não comprometer o meio ambiente e, assim, tornando-se efetivos tanto na avaliação e fiscalização quanto na proposição de novas técnicas agrícolas adequadas para cada região (GALVÃO *et al.*, 2001; DEMATTÊ *et al.*, 2005).

A presente tese envolve estudos relacionados com a matéria orgânica, substâncias húmicas extraídas de latossolo distroférico, submetido a diferentes manejos e cultivos; e a análise do comportamento espectral de solos obtidos em laboratório e por satélite (nível orbital).

Com a finalidade de torná-lo mais didático este estudo está dividido em dois capítulos.

O 1º capítulo refere-se ao estudo de substâncias húmicas: ácidos húmicos e huminas extraídos de solo sob diferentes manejos e cultivos e das interações da MO com a MI com vistas ao sequestro de carbono no solo.

O 2º capítulo, parte I, trata do comportamento espectral, em caráter comparativo, do mesmo tipo de solo (latossolo) submetido a diferentes sistemas de manejo e o comportamento espectral do solo, obtido em laboratório e através do sensor ETM do satélite LANDSAT-7.

No 2º capítulo, parte II, foi estudado o comportamento espectral em caráter comparativo, de diferentes tipos de solos, submetidos ao mesmo manejo agrícola (Plantio direto), utilizando dados de laboratório e dos sensores CCD e IRMSS do satélite CBERS-2.

2 OBJETIVOS

Na primeira etapa procurou-se estudar, por análise química e espectroscópica, amostras de solo intacto e as frações AH e HU, obtidas de um latossolo distroférico, submetidos a diferentes manejos e cultivos. A importância desta tese está em se obter dados relativos ao cultivo do solo em regiões de clima tropical e subtropical, em razão de haver menos informações sobre as características da MOS, nessas regiões, do que em regiões de clima temperado.

A segunda etapa pretende-se analisar possíveis redirecionamentos nas práticas de manejo de solos de clima tropical e subtropical, visando melhorar a capacidade destes em sequestrar carbono. Busca-se o conhecimento de estruturas químicas de componentes orgânicos e inorgânicos e de suas interações em latossolos distroféricos.

Em uma terceira etapa, procurou-se estudar as diferenças e similaridades entre as análises espectroscópicas obtidas em laboratório por reflectância difusa (DRS) com as obtidas por satélite (sensoriamento remoto) na avaliação da agricultura de precisão e do monitoramento do C global. Para tal estudo utilizaram-se os dados espectrais do sensor ETM⁺ do satélite LANSAT-7 e do sensor CCD e IRMSS do satélite CBERS-2.

2.1 Estratégias de Ação e Objetivos Específicos

- Promover a seleção das áreas potenciais para este tipo de estudo e, com o auxílio de agrônomos do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), selecionar os pontos significativos para a coleta de amostras;
- Avaliar a capacidade de armazenamento de carbono, em áreas agrícolas com uso intensivo do solo, sob diferentes formas de uso e manejo (plantio direto e plantio convencional); em área de pastagem, de mata nativa e áreas de reflorestamento de *Pinus taeda* e *Eucaliptus grandis*;
- Caracterizar as estruturas químicas de substâncias húmicas e de suas interações com estruturas de argilas, principalmente caulinita, óxido-hidróxidos metálicos, principalmente de ferro e alumínio e íons metálicos;

- Examinar os dados espectrais obtidos por satélite e compará-los com dados obtidos em laboratório, através de técnicas de reflectância difusa (DRS-VIS, DRIFT) com a finalidade de aumentar a confiabilidade nos dados espectrais obtidos por imagens de satélite.
- Promover atividade interdisciplinar com outras áreas de estudo de solos como agronomia, sensoriamento remoto, geografia, geologia ambiental.

CAPÍTULO I: ESTUDO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COM VISTA AO SEQUESTRO DE CARBONO.

Neste capítulo são descritas as principais contribuições de vários autores em temas sobre a matéria orgânica do solo. Também é apresentada a relevância do estudo das substâncias húmicas na matéria orgânica. Descreve-se o fracionamento da matéria orgânica e a preparação das amostras para as análises, a caracterização química e a interação com íons metálicos e argilominerais.

Aborda, de forma sucinta, as técnicas espectroscópicas utilizadas na tese, e quais as informações delas retiradas para o estudo das substâncias húmicas. As técnicas espectroscópicas estudadas foram: espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-VIS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT), difratometria de raios-X (XRD) e fluorescência de raios-X (XRF). E, finalmente, são mostrados os resultados e discussão das técnicas aplicadas ao estudo das substâncias húmicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico e Uso do Solo

Há cerca de 30 milhões de anos, os homens primitivos viam o solo apenas como algo formando a superfície da Terra. Em um período após a primeira era glacial (cerca de 10.000 anos atrás), a maior parte dos humanos começou a fixar-se em determinados territórios e iniciou o cultivo de plantas para obter mais facilmente o seu alimento. Aumentava, assim, seu conhecimento sobre o solo, principalmente no sentido do desenvolvimento da agricultura (LEPSCH, 2002). Desse modo surgiu também a química, segundo alguns historiadores, como necessidade de avaliação da fertilidade dos solos.

As grandes civilizações antigas desenvolveram-se principalmente nos vales dos rios Tigre e Eufrates (Mesopotâmia - hoje Síria e Iraque), Nilo (Egito), na planície Indo-Gangética (hoje Índia, Paquistão e Bangladesh), formando o chamado “fértil crescente”. Sabe-se que um dos principais fatores responsáveis pela prosperidade desses povos foram os ricos solos das planícies aluviais e o clima, que relativamente seco, propiciou o desenvolvimento de sistemas de irrigação e, conseqüentemente progressos, na engenharia, na agronomia e na organização social (LEPSCH, 2002).

Os primeiros documentos deixados pelas grandes civilizações agrícolas indicam claramente que as terras costumavam ser distinguidas de acordo com a produtividade, o que implica o reconhecimento do solo como um meio para o desenvolvimento das plantas.

Os solos, superfície sólida que cobre a Terra, são formados pelo chamado processo de intemperismo. Este processo, conhecido em inglês como “weathering”, trata da transformação das rochas primárias em constituintes comuns do solo, como argilas e óxido-hidróxidos metálicos lamelares, pela ação da água da chuva, erosão hídrica, hidrólise ácida, neutra e alcalina, variação brusca da temperatura, pela ação da MO (complexação de íons metálicos) e pela erosão eólica (BAIRD, 2002).

Entre os recursos naturais de nosso planeta, os solos são de relevante importância porque a maior parte dos alimentos provém dos campos de cultivo e pastagens

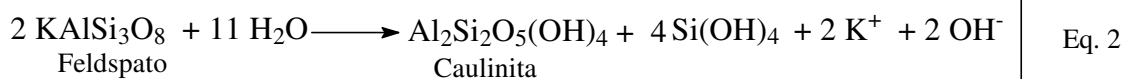
(LEPSCH, 2002). O teor de matéria orgânica no solo correlaciona-se qualitativa e quantitativamente com as substâncias húmicas (SH).

O latossolo distroférico e outros solos tropicais são desenvolvidos sob climas tropical úmido e sub-tropical, com precipitações médias anuais de 1000 mm os quais mantêm ativa a solução do solo (ANDREUX, 1996).

São solos geralmente profundos, bem drenados e estruturados, dominados por argilo-minerais de baixa atividade, principalmente a caulinita, e por óxidos-hidróxidos metálicos com coloração variável, de amarelo a vermelho devido aos óxidos de ferro goetita e hematita, respectivamente. São solos ácidos devido à presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Eq.1) e apresentam baixa saturação de bases e baixa disponibilidade de nutrientes.



O intemperismo de silicatos (Eq. 2) pode ser considerado como um processo de hidrólise, por meio do qual os íons H^+ e OH^- são incorporados nas estruturas dos minerais. Os produtos são solos, solos residuais, argilas, óxidos e hidróxidos de ferro.



Como o ácido silício formado $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ é relativamente solúvel em água, quanto mais chuvas, maior a formação de caulinita.

Na superfície do solo, desenvolve-se intensamente a atividade microbiana. Especialmente na decomposição de ligninas e celulose, fungos, bactérias e actinomicetos formando melaninas e SH (MANGRICH, 1998, BUDIAZK *et al.*, 2004).

O teor de SH no solo depende primariamente das condições climáticas. Alguns pesquisadores mostraram que a taxa de decomposição das SH para formar CO_2 e outros produtos decresce com o aumento da distância do equador, resultando em mais baixa acumulação em regiões equatoriais do que em altas latitudes (SWIFT, 2001).

3.2. Processos de Formação do Solo

As rochas da litosfera, quando expostas à atmosfera, sofrem a ação direta do calor do sol, das chuvas e do crescimento de organismos, dando início a processos dos quais decorrem inúmeras modificações no aspecto físico e na composição química dos minerais conforme apresentado na Figura 1. A esse processo dá-se o nome de intemperismo, fenômeno responsável pela formação do mineral semiconsolidado que dá início ao solo (LEPSCH, 2002).

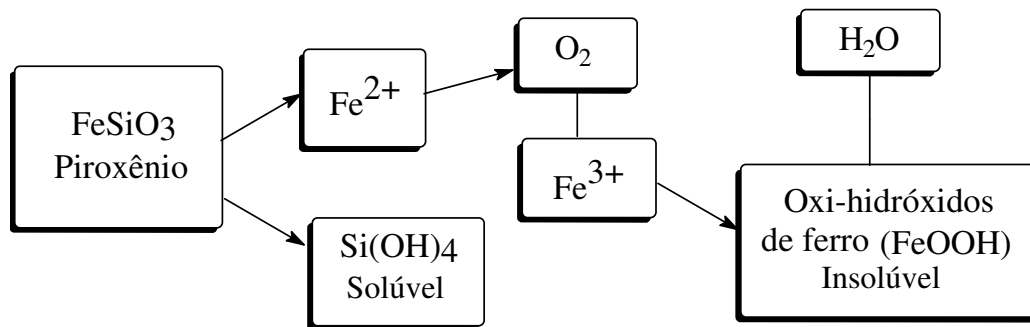


Figura 1: Exemplo de alteração de um mineral pelo intemperismo (LEPSCH, 2002).

À medida que se transforma em solo, o material vai se diferenciando em camadas, mais ou menos paralelas à superfície, chamadas de horizontes. Cada horizonte possui propriedades produzidas pelos processos pedogenéticos, inclusive distintas das camadas adjacentes.

O conjunto de horizontes situados em uma seção vertical, que vai da superfície até o material de origem (que não sofreu intemperismo), é o perfil do solo. Solos diferentes possuem perfis diferentes, portanto, o perfil do solo é a unidade fundamental para seu estudo.

Os latossolos foram formados sob ação da hidrólise, em regiões de florestas quentes e úmidas. Isso determinou a perda da parte da sílica do material original, permanecendo as argilas 1:1 como a caulinita, e por último os óxidos de ferro e alumínio (LEPSH, 2000).

Com relação às propriedades químicas, são solos fortemente ácidos, com elevados teores de alumínio, devido a condições de lixiviação muito intensas, provocadas, principalmente, pelo clima úmido e chuvoso (Cfb) que ocorre na região (EMBRAPA, 1984).

Na região sul são comuns os solos desenvolvidos de rochas básicas (basalto), originando as “terras roxas”. Os basaltos, ou derrames basálticos são as rochas vulcânicas mais abundantes na face da Terra, e são evidenciados em todas as épocas geológicas. No Paraná, os basaltos ocupam uma superfície de cerca de $1,2 \times 10^6 \text{ km}^2$, fazendo assim 70% da bacia do Paraná (CHOUDHURI, 1997). Devido aos seus constituintes mineralógicos principais, as rochas basálticas podem ser representadas pelos seguintes componentes: CaO, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 .

Os basaltos podem ser divididos em dois grupos principais: os alcalinos e os sub-alcalinos (toleíticos). A diferença entre eles deve-se a sua composição química, principalmente em relação ao teor de sílica.

A argila é considerada a parcela ‘ativa’ da fração mineral por promover fenômenos de troca de íons determinantes da fertilidade do solo e da boa nutrição vegetal. Por sua vez as frações minerais mais grossas presentes nos solos são também essenciais para assegurar a drenabilidade, a permeabilidade e a aeração indispensáveis para o equilíbrio água-ar exigido para a realização da fotossíntese e da respiração dos organismos. (BRAGA *et al.*, 2004).

3.3 Matéria Orgânica do Solo (MOS)

A MOS é fator fundamental no conceito moderno de sustentabilidade e manejo devido ao papel vital que exerce na manutenção e qualidade do solo (LAL *et al.*, 2004). A MOS desempenha vários processos pedogenéticos e interfere tanto nos processos geoquímicos quanto nas propriedades físicas e químicas dos solos (REZENDE, 1999).

Apesar de se encontrar em reduzida quantidade, variando de 1,5 a 5%, dos solos normais, a MOS tem influência em quase todas as propriedades do solo. Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de

micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana, constituindo, assim, um componente fundamental da sua capacidade produtiva (STEVENSON, 1994).

Nas regiões tropicais e sub-tropicais, a degradação da matéria orgânica (MO), em condições inadequadas de manejo, é rápida e vem acompanhada de processo de deterioração das características químicas, físicas e biológicas do solo (BAYER *et al.*, 2004).

Para a recuperação dessas áreas, é preciso que sejam adotados sistemas de manejo que priorizem um maior aporte de carbono ao solo, no sentido de elevar a qualidade do solo e diminuir as emissões de CO₂ (BAYER *et al.*, 2003).

A biomassa microbiana é a fração da MOS ativamente envolvida nas transformações dos resíduos orgânicos e na dinâmica do carbono, nitrogênio, do fósforo e do enxofre. Mudanças no uso da terra e práticas de manejo pouco adequadas (cultivo com arados, uso inadequado de agrotóxicos) induzem a mudanças no carbono orgânico do solo e são os principais responsáveis pelo aumento do CO₂ atmosférico a partir dos ecossistemas terrestres (MERINO, 2004).

A caracterização estrutural dos ácidos húmicos, principal constituinte das SH, que formam partes importantes qualitativa e quantitativamente da MOS bem como a determinação de suas interações é de grande interesse para os cientistas ambientais (VOGEL *et al.*, 1999).

Tais moléculas estão envolvidas em muitos processos químicos e biológicos em ambientes terrestres e aquáticos, e o conhecimento de suas propriedades químicas é necessário para o desenvolvimento de modelos ecológicos precisos, permitindo prever seguramente a respeito da remediação e desintoxicação de ambientes (VOGEL *et al.*, 1999).

À medida que a MOS mais lábil vai sendo decomposta, formam-se continuamente novas SH; o equilíbrio entre esses dois processos determina a quantidade de MOS presentes no solo em dado momento (REZENDE, 1999). Conforme citado anteriormente, o CO₂ pode ser removido da atmosfera por meio do crescimento das plantas que exercem essa finalidade (BAIRD, 2002).

Dentro do processo natural, as plantas têm o privilégio de poder transformar diretamente em biomassa as substâncias inorgânicas envolvidas no ciclo dos materiais

(CO₂, H₂O, N₂, K⁺, PO₄⁻³). A planta armazenará a maior quantidade de carbono se houver nutrientes disponíveis para que possa fazê-lo. Em temperaturas mais elevadas, os nutrientes são liberados do solo para a solução do solo mais facilmente. Tanto o aumento da temperatura como a elevação da concentração de CO₂ são importantes para aumentar a taxa fotossintética da planta.

Assim, pode-se considerar que a biomassa terrestre constitui-se num depósito de CO₂ atmosférico (MARCONDES *et al.*, 1990).

A manutenção da estabilização do solo através da adição de matéria orgânica é vital para a conservação do solo, não apenas nos trópicos, onde os solos sofrem processo erosivo, mas também em regiões de clima temperado (REZENDE, 1999). A reserva de C na MOS é uma importante estratégia para atenuar a concentração de CO₂ na atmosfera.

3.4 Seqüestro de Carbono no Solo

Seqüestro de carbono no solo significa transformar o carbono presente na atmosfera (na forma de CO₂) em carbono estocado pelas plantas através da fotossíntese, e, finalmente, nos solos, pela decomposição dessas plantas, compondo a matéria orgânica destes solos (MOS) (MACHADO, 2005).

A atividade industrial moderna levou ao aumento de CO₂ na atmosfera. A atividade agrícola também contribui consideravelmente para o aumento das emissões de gases para a atmosfera como CO₂, CH₄ e N₂O (PAUSTIAN *et al.*, 1997; SCHLESSINGER, 1997).

O potencial para seqüestrar carbono em qualquer solo depende da sua capacidade em estocar componentes resistentes de plantas em médio prazo e de proteger e acumular substâncias húmicas (SH) formadas pelas transformações de materiais orgânicos no ambiente dos solos (BAYER, 2003). Dependem de características intrínsecas de cada solo como a vegetação de cobertura, a composição mineralógica, a profundidade do perfil do solo, a drenagem, a disponibilidade de água e ar, e da temperatura. O carbono orgânico do solo está presente na matéria orgânica “viva”, que corresponde a menos de 4% do carbono orgânico total do solo, e na matéria orgânica “morta”, que corresponde à maior parte do carbono orgânico total (96%) (MACHADO, 2005).

Os reservatórios de CO₂ na atmosfera, litosfera e oceanos são extremamente grandes. Os fluxos entre esses compartimentos são bidirecionais e quase em balanço, o que faz com que as estimativas de troca sejam difíceis (MARCONDES *et al.*, 1990).

As trocas de CO₂ entre atmosfera e a biosfera terrestre ocorrem principalmente através da fotossíntese e a respiração das plantas. Os ecossistemas terrestres, que compreendem a vegetação e o solo, são considerados atualmente, um grande sumidouro de carbono, especialmente os solos.

Quando o balanço entre a taxa de adição de resíduos vegetais ao solo (determinada pelo sistema de cultura) e a taxa de perda de MOS (determinada principalmente pelo manejo) for positivo, ocorrerá o aumento da MOS.

Desse modo, o solo poderá agir como sumidouro de CO₂ diminuindo o efeito estufa. Se o balanço for negativo, ocorrerá redução da MOS e o solo contribuirá para o aumento do efeito estufa (ROSA & ROCHA, 2003).

Os agregados moleculares mais efetivos para o seqüestro de carbono são formados por SH com maior quantidade de cadeias carbônicas aromáticas e com maiores dimensões (HAYES & CLAPP, 2001) ou maior quantidade de grupos hidrofóbicos, alifáticos ou aromáticos (PICCOLO, 1996).

3.5 Formação das Substâncias Húmicas (SH) nos Solos

Quando resíduos de plantas são adicionados aos solos, grande parte do C é rapidamente oxidado a CO₂; geralmente, 70% do C oriundo de resíduos de colheita são convertidos a CO₂ em 1 ano.

O carbono adicionado na forma de compostos solúveis, que são metabolizados por microrganismos, é mineralizado e oxidado mais rapidamente a CO₂; cerca de 70 a 85% desses materiais tornam-se mineralizados no período de 6 a 12 meses (MACCARTHY *et al.*, 1990).

A origem das SH foi objeto de estudos já na década de 30. Prevalecem duas principais teorias: a primeira relata que as SH são derivadas de estruturas de ligninas (resíduos de plantas) e a segunda, que as SH originam-se de celulose ou açúcares simples (SCHNITZER & KHAN, 1972).

Argumentos que sustentam as ligninas como precursoras das SH são os seguintes:

1. As SH têm propriedades similares à lignina modificada, tais como a presença de anéis aromáticos e certos grupos funcionais (ex: fenólicos e alcoólicos);
2. O tratamento alcalino de ligninas leva à formação de substâncias com propriedades (cor, solubilidade, etc) similares aos AH naturais.
3. Ligninas resistem ao ataque de microorganismos;
4. Complexos de lignina-proteínas, como as preparadas em laboratórios, têm propriedades e características dos AH de solos e turfas.

Os mecanismos baseados na condensação de polifenóis e quinonas têm sido os mais aceitos por pesquisadores e pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (STEVENSON, 1994).

FELBECK (1972)¹, (apud, SCHNITZER & KHAN, 1972), listam 4 (quatro) hipóteses para a formação das SH.

- a) Hipótese de alteração de plantas: frações de tecidos de plantas que são resistentes à degradação microbiana, tais como ligninas, são alteradas apenas superficialmente no solo para formar as SH. As características das SH formadas são fortemente influenciadas pela natureza e origem da planta. Durante o primeiro estágio da humificação são formados AH e HU de alto peso molecular. Algum material assim formado é degradado em AF.
- b) Hipótese de condensação química: os materiais das plantas são degradados pelos microorganismos em moléculas pequenas que são, então, usadas pelos próprios microorganismos como fonte de carbono e energia. Os mesmos sintetizam fenóis, aminoácidos e porfirinas secretados dentro do ambiente onde elas são oxidadas e condensados em SH. A natureza e a origem da planta têm efeito no tipo de SH formadas.
- c) Hipótese da autólise da célula: SH são produtos da autólise de plantas e células microbianas depois de sua morte, resultando em compostos (açúcares, aminoácidos, fenóis e outros compostos aromáticos) que são condensados via radical livre.

¹ FELBECK, G.T. Soil Biochemistry . Vol 2, Dekker, N.Y. p. 36-59, 1972.

- d) Hipótese da síntese microbial: microrganismos usam tecidos de plantas como fonte de carbono e energia para sintetizar materiais húmicos intercelulares de alto peso molecular.

É difícil decidir qual hipótese é a mais válida, ou se as quatro hipóteses ocorrem simultaneamente, embora, sob certas condições, um ou outro processo poderia ser dominante.

Lignina e alguns compostos aromáticos são mais resistentes à decomposição do que estruturas não aromáticas. Apenas 30% do C aromático de ligninas ou catecóis do solo são oxidados em um ano. Muito pouco do C de lignina é incorporado dentro da biomassa microbial; já os produtos não degradados e de re-síntese da lignina constituem componentes aromáticos em SH (MACCARTHY *et al.*, 1990).

A formação de estruturas aromáticas e porfirinas, a partir de fontes simples de C e N em melaninas de fungos, bactérias e actinomicetos sugerem que a aromaticidade pode ser um importante fator na estabilidade das SH (MACCARTHY *et al.*, 1990; PAIM *et al.*, 1990, 1996; MANGRICH *et al.*, 1998).

3.6 Composição das Substâncias Húmicas (SH)

A MOS ou húmus divide-se em compostos orgânicos de estruturas definidas, conhecidas como substâncias não húmicas (SNH) e macromoléculas, ou supramoléculas amorfas, conhecidas como substâncias húmicas (SH) (MCBRIDE, 1994). Substâncias não húmicas (SNH) formam a MO que pode ser colocada em uma categoria discreta de compostos, tais como os açúcares, proteínas e aminoácidos, gordura e ácidos orgânicos simples.

A expressão SH é frequentemente aplicada à MO de natureza não específica. Corresponde a uma categoria de substâncias orgânicas, heterogêneas, amorfas, de coloração escura, parcialmente aromáticas, parcialmente hidrofílicas e quimicamente complexas (STEVENSON, 1994).

As SH são diferentes de outros biopolímeros, como carboidratos e proteínas, devido a sua estrutura molecular complexa e heterogênea e as propriedades físicas não-definidas e de longa persistência no solo (recalcitrância), não podendo ser representadas

por uma única fórmula molecular e estrutural (MANGRICH, 1983; NOVOTNY *et al.*, 1999).

As SH variam de composição dependendo da fonte, métodos de extração e outros parâmetros. No entanto, as similaridades são mais pronunciadas do que as diferenças. Uma das classificações das SH diz respeito à estabilidade e à ciclagem da MO, definindo-as em lábil e resistente ou recalcitrante (BOUCOT *et al.*, 2001).

A classificação das SH em ácidos fúlvicos, húmicos e humina é operacional e dependente da solubilidade em meio aquoso em diferentes pH (STEVENSON, 1994).

Ácido Húmico (AH) é a fração das SH insolúvel em água, sob condições ácidas (pH 2), mas é solúvel em altos valores de pH. Ácido Fúlvico (AF) é a fração das SH solúvel em água em toda faixa de pH. Humina (HU) é definida como a fração da matéria orgânica que permanece depois de remover os AH e AF pela extração do solo com solução alcalina diluída. É insolúvel em água em qualquer pH, provavelmente apresentando maior teor de estruturas alifáticas e menor teor de grupos carboxílicos. Estudos recentes mostraram que a HU é, na realidade, constituída de SNH como carboidratos e proteínas intercaladas em argilas e em óxidos-hidróxidos metálicos lamelares (HAYES *et al.*, 2001; LOMBARDI *et al.*, 2006).

Dentre as três frações, é a menos estudada, provavelmente, devido à extrema dificuldade em se obter humina pura, ou seja, livre das estruturas inorgânicas.

A humina une-se com mais eficiência à parte mineral do solo (RICE, 2001); isso explica a resistência mais elevada das huminas à ação dos ácidos e álcalis. O nitrogênio dessa fração constitui de 20 a 30% do N total do solo, sendo mais fortemente unido e mais resistente à decomposição pelos microrganismos. A insolubilidade da humina provavelmente é maior devido às ligações das estruturas inorgânicas do que à diferença estrutural entre a humina e as outras frações húmicas do solo (PICCOLO, 1996).

3.7 Estrutura das Substâncias Húmicas (SH)

Diversas teorias sobre a formação da SH foram propostas na literatura (STEVENSON, 1994; SCHULTEN & SCHNITZER, 1995). É difícil propor uma estrutura química para as SH, visto que a diversidade de estruturas similares é resultante do estágio evolutivo para as suas recalcitrâncias. Modernamente, por razões

educacionais, intelectuais e tecnológicas, há tendência de se modelar às estruturas das SH para auxiliar na descrição do seu funcionamento. Assim AH e HU seriam compostos por estruturas como as apresentadas na Figura 2. .

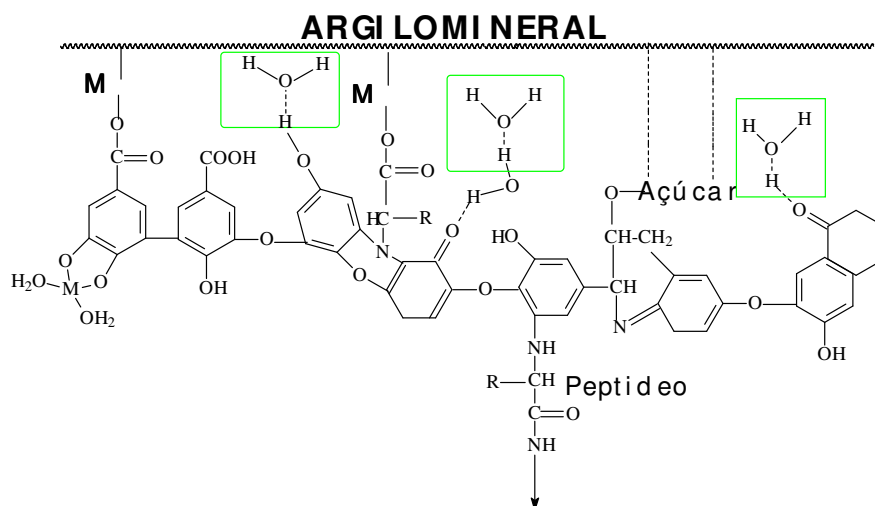


Figura 2: Modelo de substância húmica (STEVENSON, 1994).

O modelo da Figura 2 contém quase somente estruturas aromáticas, grupos OH fenólicos, livres e ligados, estruturas de quinonas, nitrogênio ligando unidades estruturais e grupos carboxílicos em diferentes pontos das estruturas. Esses grupos seriam responsáveis pela atividade química, biológica e fisiológica destas substâncias nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

Segundo GUELZOFF & RICE (1994), as SH formam estruturas micelares e associações do tipo micela (Figura 3). A formação de micelas sugere que as SH têm propriedades anfifílicas, ou seja, moléculas com partes hidrófobas (apolares) e hidrófilas (polares). As ligações hidrófobas podem causar associações do tipo micelares para a conformação de SH em solução (WERSHAW, 1999).

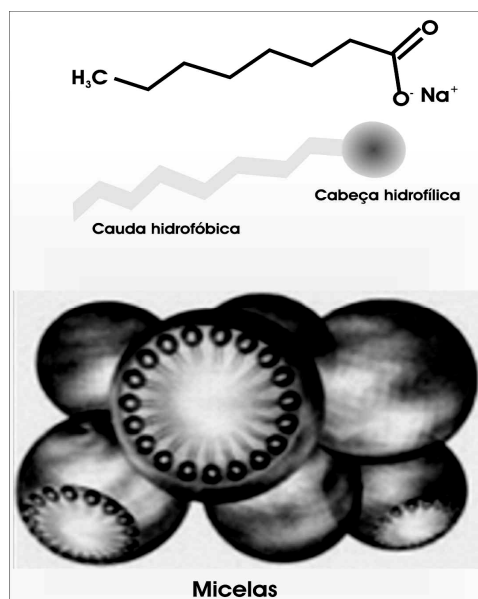


Figura 3: Modelo de substância húmica (GUELZOFF & RICE 1994)

STEIN *et al* (1997) desenvolveram um modelo baseado na conformação de menor energia. Neste modelo, a estrutura dos AH contém espaços vazios de diferentes tamanhos, que servem para acomodar compostos orgânicos, hidrofílicos, hidrofóbicos, como carboidratos e materiais protéicos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes.

Entre as novas teorias citadas na literatura está a “Teoria Supramolecular”. Segundo PICCOLO (1996, 2001), as SH seriam moléculas pequenas e heterogêneas, de várias origens e auto-organizadas em conformações supramoleculares. As superestruturas húmicas não estariam associadas por ligações covalentes, mas seriam estabilizadas somente por ligações químicas fracas como interações hidrofóbicas (Van der Waals, π - π e ligações CH- π) e ligações de hidrogênio, (PICCOLO, 2001; MAIA, 2002).

3.8 Radicais Livres Orgânicos (RLO)

Os processos de transformação da MO no ambiente estão relacionados com várias reações envolvendo radicais livres, podendo estes estabilizar-se em estruturas químicas como polifenóis e melaninas (JEZIERSKI *et al.*, 2000, GUIMARÃES *et al.*, 2001).

Tais radicais livres podem ser detectados em substâncias húmicas pelos espectros de EPR como sinal estreito e intenso com fator g entre 2,0030 e 2,0043. Este sinal é

atribuído a semiquinonas com os átomos de oxigênio em funções *orto* ou *para* (Figura 4), (STEELINK & TOLLIN, 1962, SENESI, 1990).

O equilíbrio entre semiquinonas e bifenol de um lado, e semiquinona e quinona, de outro, corresponde a um desproporcionamento de oxirredução comum nos sistemas vivos como também no solo.

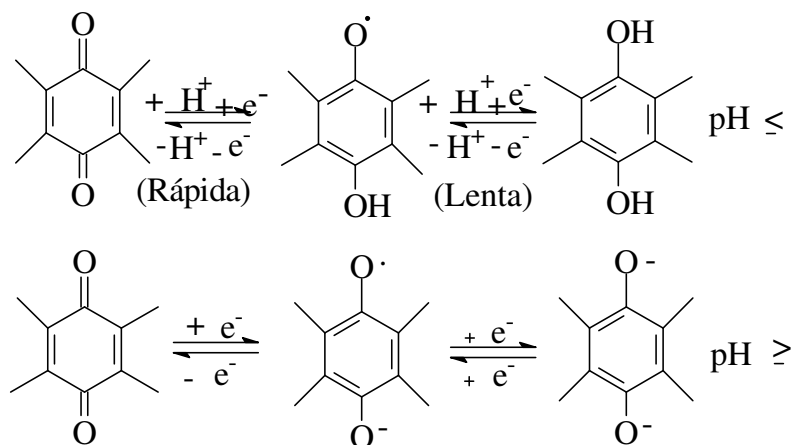


Figura 4: Representação da reação de formação de para semiquinona (SENESI, 1990)

SENESI (1990) relatou que a concentração de radicais livres orgânicos (RLO) em SH, de várias naturezas e origens, tem correlação positiva com a razão atômica H/C e a % de oxigênio e correlação negativa com % de hidrogênio. Há evidências de que o teor de RLO está diretamente relacionado à coloração escura e ao grau de aromaticidade, complexidade molecular e ao tamanho das partículas das SH. Uma forte correlação parece existir entre os dados de teores de RLO, de ^{13}C -NMR e de FTIR (PICCOLO, 1996). A presença predominante de absorções no infravermelho e por ^{13}C -NMR atribuídas a estruturas aromáticas está geralmente associada com altos teores de RLO em AH enquanto baixos teores correlacionam-se com as intensidades de absorções de alifáticos e olefinas (SENESI *et al.*, 1978). Altos teores de spin (RLO) são usualmente associados à alta razão atômica O/C (RIFFALDI & SCHNITZER, 1972).

3.9 A Natureza dos Sítios de Complexação

Muitos fenômenos importantes em que os íons metálicos estão envolvidos no sistema solo – água – planta, incluindo adsorção, movimento e transporte, biodisponibilidade e fitotoxicidade, dependem de suas interações com as SH.

As SH são descritas como complexantes naturais do ambiente (DOMY, 1992). De acordo com BUFFLE (1984)², apud DOMY (1992), as principais características que influenciam a habilidade de complexação das SH são a polifuncionalidade, o caráter polieletrólítico, a hidrofiliabilidade e a capacidade de formar associação intermolecular e de troca de conformação molecular.

Os principais sítios de complexação para íons metálicos em AH e AF são os grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo grupos carboxílicos, fenólicos e alcoólicos. Os grupos amino, fosfato e grupos sulfurosos, embora em menores proporções, também podem participar na formação dos complexos.

A presença de grupos carboxílicos e fenólicos permite, também, a formação de ligações químicas simples e ligações polidentadas.

Os complexos entre íons metálicos e SH podem ser do tipo de esfera interna (Figura 5), resultando de ligação com algum caráter covalente entre o ligante e o íon metálico, ambos completa ou parcialmente desidratados; ou do tipo complexo de esfera externa, resultante da atração eletrostática entre o ligante e o íon que permanece hidratado (Figura 6), (DOMY, 1992).

A estabilidade dos quelatos metálicos geralmente aumenta com o tamanho do íon metálico para os íons similares com igual carga. A densidade de carga também afeta a força da ligação; o íon Fe^{3+} forma complexo mais estável do que o Fe^{2+} com sítios ligantes de SH com átomos de oxigênio como doadores (RASHID, 1993).

Para os íons metálicos, em geral, os complexos mais estáveis são aqueles que envolvem os grupos COOH mais fortemente ácidos, enquanto os menos estáveis são aqueles associados com os grupos COOH fracamente ácidos e grupos fenólicos.

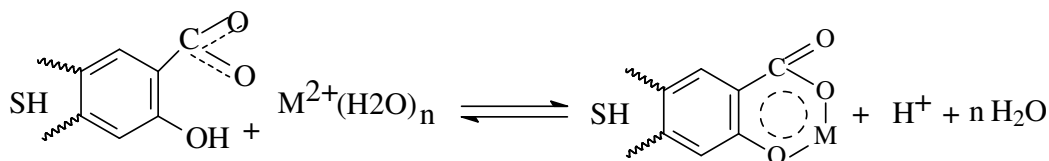


Figura 5: Representação de um complexo metálico de esfera interna em SH (DOMY, 1992).

² BUFFLE, J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach. Chichester: Ellis Horwood, 1988.

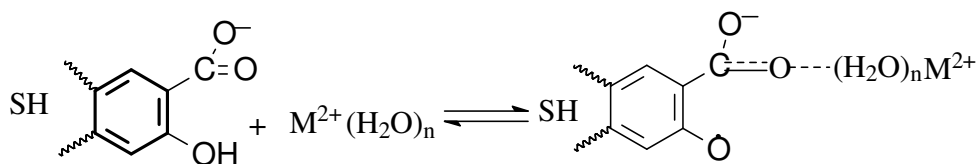


Figura 6: Representação de um complexo metálico de esfera externa em SH (DOMY, 1992).

No caso de elementos de transição com capacidade de delocalização e com grupos ligantes, com substituintes puxadores de elétrons nas posições *orto* e *para*, estas regras podem alterar-se. GARRETT *et al* (1989) mostraram que ligantes do tipo *para*-2,3 diidróxitereftalamida (Figura 7A), com dois grupos amidas puxadores de elétrons podem ser ligantes mais fortes frente ao íon Fe^{3+} que a 2,3 diidróxibenzoamida (Figura 7 B).

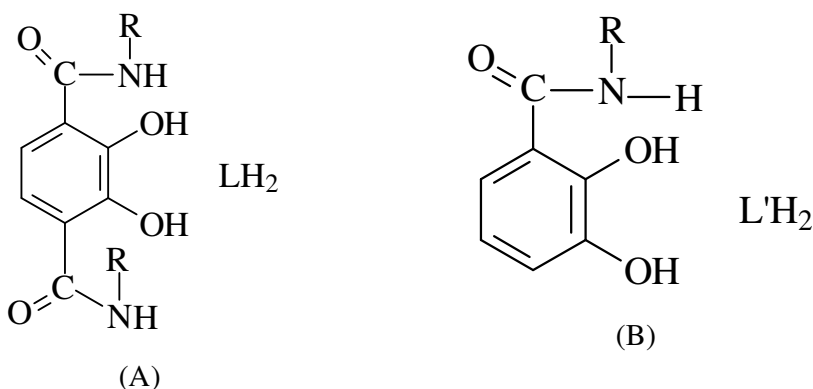


Figura 7: (A) Para 2,3- -diidróxitereftalamida (B): 2,3-diidróxibenzoamida

3.10 Alifaticidade e Aromaticidade

A abundância relativa dos constituintes alifáticos e aromáticos explica alguns aspectos do comportamento dos materiais húmicos (PEURAVUORI & PIHLAJA, 1997).

Muitas características físico-químicas dos compostos húmicos tais como as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, reações eletrofílicas, estabilidade termodinâmica, resistência à degradação microbiana ou a degradação oxidativa são afetadas pela razão entre as estruturas alifáticas e aromáticas (KUMADA, 1987).

A proporção de estruturas aromáticas em SH terrestres é mais elevada em relação a estruturas alifáticas. PEURAVUORI & PIHLAJA (1997) estimaram a aromaticidade de SH em águas naturais com ajuda da absorvidade molar.

Os resultados da correlação da medida de absorbância na região do UV-VIS e a porcentagem de carbonos aromáticos determinados por ^{13}C -RMN mostraram que a aromaticidade pode ser estimada quantitativamente por espectroscopia na região do UV-VIS.

3.11 Macro e Micronutrientes do Solo

A MO tem efeitos diretos e indiretos na disponibilidade dos nutrientes para o crescimento da plantas. Além disso, por mineralização a MO, serve como fonte de N, P e S e outros nutrientes (LEPSCH, 2002).

Micronutrientes são os elementos essenciais que as plantas necessitam em pequenas quantidades. As principais fontes de micronutrientes para as plantas são os minerais do solo e a MOS. Através de reações de troca ou de mecanismos de complexação, ou quelação, a SH retém em formas disponíveis certos micronutrientes liberados dos minerais ou da MO em decomposição (KIEHL, 1985).

Macronutrientes correspondem aos elementos que a planta requer em maior quantidade (nitrogênio, fósforo, potássio). Os colóides argilosos ou orgânicos têm o poder de adsorver ou fixar, em forma de íons permutáveis, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} e H^{+} .

A forma iônica mais comum de cobre em solos é Cu^{2+} . Esse íon é adsorvido na fração mineral de solos e complexado pela MO, tornando-se, dessa maneira, mais difícil ser deslocado por outros íons ou perdido por lixiviação.

A solubilidade do Fe^{3+} e Al^{3+} são significativamente variáveis frente ao pH do solo. O aumento da acidez nos solos torna os íons Fe^{3+} e Al^{3+} progressivamente mais solúveis e disponíveis para formar fosfatos insolúveis, diminuindo a disponibilidade do fosfato para as plantas (LEPSCH, 2002).

A concentração de Al^{3+} nos solos é sempre maior do que a do Fe^{3+} devido a razões de solubilidade. Ambos hidrolisam e formam espécies poliídros mais ou menos associadas com argilas. A Figura 8 mostra um esquema provável da interação de um

grupo ligante salicilato das SH com o Fe^{3+} . O mesmo esquema de reação pode ser considerado para espécies químicas de Al^{3+} .

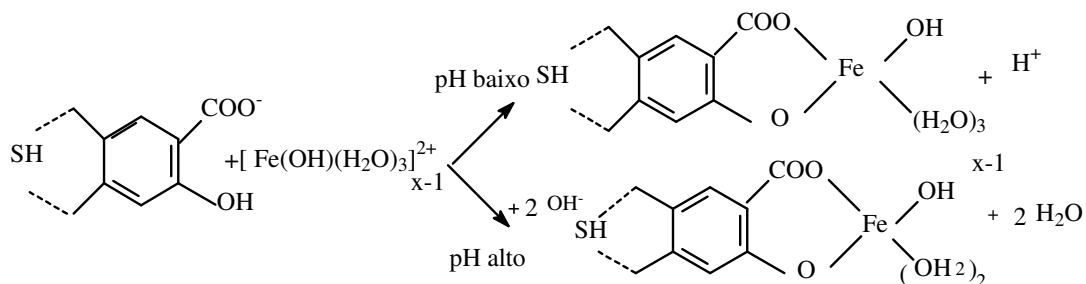


Figura 8: Mecanismo de interação entre SH e metal (PICCOLO *et al.*, 1996).

3.12 Minerais Existentes no Solo

Os diferentes colóides minerais constituintes dos solos, tais como argilas, óxidos metálicos e óxido-hidróxidos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , CaCO_3 podem estar, como componentes, separados ou combinados com a MO.

Muitos minerais de argila são quimicamente reativos na interação com os íons metálicos ou íon H^+ . Sua reatividade deve-se às cargas presentes na superfície. As cargas negativas estão, usualmente, nas camadas de silicatos e as cargas positivas são encontradas nos espaços entre camadas ou estão localizadas onde os cátions trocáveis são adsorvidos.

A fixação de SH, na forma de complexos organo-minerais, serve para preservar a matéria orgânica do solo. RICE (2001) relatou que o teor de carbono orgânico aumenta com o aumento do teor de argila. A resistência da MOS ao ataque por microrganismos sugere forte associação com a matéria mineral, tornando-a inacessível.

O alumínio pode estar sob diferentes formas de óxido-hidróxidos, sendo uma das principais a gibsitita $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$. Dentre os óxidos de ferro presentes em solos e sedimentos, hematita (Fe_2O_3) e goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) são os mais comuns (FISCHER & SCHWERTMANN, 1975), pois, durante o intemperismo, resultam da oxidação do Fe^{2+} existente nos minerais primários como a biotita ($\text{K}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$). A fixação de fosfato no solo, tornando-o inacessível às plantas, depende dos teores dos óxidos férricos no solo. A goetita ocorre em quase todos os tipos de solos e regiões climáticas e

é responsável pela cor amarelada dos solos. Hematita, mesmo em baixo teor, colore os solos de vermelho, com grande efeito pigmentante (KAMPF, & SCHWERTMANN, 1998).

As cores vermelha da hematita ou brumo-amarela da goetita dependem das transições eletrônicas d-d seguintes:

Hematita: ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, 4A_1 (445 nm); $2 {}^6A_1 \rightarrow 2 {}^4T_1$ (530 nm); ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ (650 nm); e ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (885 nm); Goetita: ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, 4A_1 , (435 nm); $2 {}^6A_1 \rightarrow 2 {}^4T_1$, (480 nm); ${}^4A_1 \rightarrow {}^4T_2$, (650 nm); e ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, (917 nm) (SHERMAN & WAITE, 1985).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Histórico da Área de Estudo

A área de estudo localiza-se no Sudoeste do estado do Paraná, na região do município de Pato Branco. Geologicamente, a região caracteriza-se por apresentar rochas da Formação Serra Geral, do tipo basalto (EMBRAPA, 1999).

Os solos aqui estudados são do grupo de latossolo vermelho distroférico, pertencentes ao terceiro Planalto do estado do Paraná, com derrame de rochas basálticas e com predominância do mineral caulinita. As amostras de solo foram coletadas da Fazenda Experimental do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) mapa (ANEXO I), nos municípios de Pato Branco e Vitorino, PR.

As diferentes formas de manejo do solo foram planejadas para experimentos de longa duração, constituindo-se das áreas descritas na Tabela 1.

As amostras de solo são designadas com a sigla indicativa do tipo de manejo SPD, SPC, SMN, SME, SMP, SPA e SES, a fração humina HUPD, HUPC, HUMN, HUME, HUMP, HUPA e HUES e a fração ácido húmico com AHPD, AHPC, AHMN, AHME, AHMP, AHPA e AHES. O presente estudo concentra-se no solo intacto e nas frações orgânicas AH e AF extraídas do mesmo.

Tabela 1: Descrição das amostras e das áreas de estudo

Solo	Humina	Ácido Húmico	Manejo	Cultura
SPD	HUPD	AHPD	Plantio direto	Rotação de cultura e adubação verde, (15 anos).
SPC	HUPC	AHPC	Plantio convencional	Rotação de cultura e adubação verde (15 anos).
SMN	HUMN	AHMN	Mata nativa	Cobertura vegetal natural que sofreu extração das espécies adultas
SME	HUME	AHME	Mata <i>eucaliptus</i>	Reflorestamento com <i>eucaliptus grandis</i> (20 anos)
SMP	HUMP	AHMP	Mata <i>pinus</i>	Reflorestamento com <i>pinus taeda</i> (20 anos)
SPA	HUPA	AHPA	Pastagem	Área de pastagem (15 anos).
SES	HUES	AHES	Esterco suíno	Rotação de cultura e adubação orgânica com esterco suíno (15 anos).

4.2. Coleta de Amostras de Solo

A coleta das amostras de solo estudadas nesta tese foi realizada em maio de 2003. A profundidade de coleta foi de 0 a 20 cm, retirando-se, da superfície, as folhas mortas (ou o mato rasteiro no caso de floresta) utilizando-se a pá cortante. Foram coletadas três sub-amostras de cada sistema de manejo em áreas adjacentes. Cada sub-amostra consistiu da coleta de um quadrado de 20 x 20 x 20 cm de profundidade e armazenados em sacos de polietileno; a seguir, foram reunidas, formando uma amostra composta por parcela. Após, foram secas ao ar (temperatura ambiente) e trituradas para obter cerca de 2 kg de solo. Os pontos de coleta foram georreferenciados, para posterior comparação com os dados obtidos do sensor ETM⁺ do satélite Landsat-7 ANEXO I.

4.3. Métodos de Extração e Purificação de SH

Essa caracterização deve-se à necessidade de encontrar diferenças entre as substâncias húmicas especialmente quando extraídas de diferentes fontes (STEVENSON, 1994). O procedimento mais utilizado para estudos da MO em solos é o fracionamento químico baseado nas características de solubilidade das SH, obtendo-se AH, AF e humina (SCHNITZER & KHAN, 1978).

O método de extração ideal de SH deve apresentar características como: ser um método que leva ao isolamento de material inalterado; que os extratores sejam livres de contaminantes inorgânicos tais como cátions polivalentes; e que o método seja universalmente aplicável a todos os solos (STEVENSON, 1994).

Para esta tese, realizaram-se a extração com NaOH (1,0 mol L⁻¹ e Na₄P₂O₇ (0,25 mol L⁻¹) (PICCOLO, 1996) conforme fluxograma mostrados no ANEXO III.

4.3.1 Extração de AH com Hidróxido de Sódio NaOH

Usualmente, a extração envolve o uso de soluções alcalinas, particularmente NaOH 0,1 ou 0,5 mol L⁻¹ e Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹.

As principais desvantagens do uso de NaOH na extração de ácidos húmicos seria a dissolução dos silicatos, auto-oxidação de alguns constituintes orgânicos e alterações químicas que podem ocorrer em contato com o meio alcalino (STEVENSON, 1994). Entretanto, para minimizar as mudanças químicas causadas pela auto-oxidação em solução alcalina, todas as etapas foram realizadas sob atmosfera inerte.

4.3.2 Extração de AH usando Pirofostato de Sódio Na₄P₂O₇

Apesar do pH mais baixo que o proporcionado pela solução de NaOH o pirofosfato de sódio a pH 7,0 revela-se melhor extrator devido à habilidade de complexar íons Fe³⁺, Al³⁺ e Ca²⁺, liberando os AH e AF ligados a esses cátions nas partículas do solo (STEVENSON, 1994).

Os íons metálicos ligam-se aos AH e AF por meio de grupos fenólicos ou carboxílicos da superfície dos colóides (DOMY, 1992). A Figura 9 mostra a interação, liberando SH, de estruturas inorgânicas e o íon fosfato.

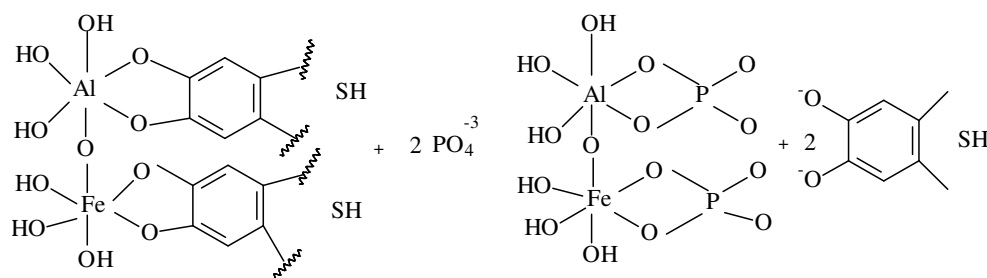


Figura 9: Esquema da reação de liberação das SH com fosfato.

4.3.3 Purificação dos Ácidos Húmicos

A MOS normalmente contém consideráveis quantidades de constituintes inorgânicos (saís, sílica, sesquióxidos e argilas) que podem ser eliminados antes de iniciar os estudos de caracterização. Para SH existe um problema adicional à remoção de impurezas orgânicas tais como carboidratos e proteínas.

4.3.4 Remoção de Impurezas Inorgânicas

Tem-se alcançado sucesso na obtenção de AH com baixos teores de cinzas, fazendo-se tratamento com soluções diluídas de HF/HCl. A eficiência do ácido fraco HF em reduzir os teores de cinzas pode ser explicada por sua habilidade em reagir com argilas minerais hidratadas através das ligações Si-O e em formar complexos com cátions di e/ou trivalentes. O ácido forte HCl é eficiente na hidrólise e solubilização de óxidos-hidróxidos metálicos como os de Al^{3+} e Fe^{3+} .

4.3.5 Remoção das Impurezas Orgânicas

A separação de substâncias não húmicas co-precipitadas ou co-adsorvidas (ex: proteínas e carboidratos) na preparação de AH brutos não é tarefa fácil. Esses constituintes não são facilmente removidos por métodos de separação brandos, pois, normalmente, estão covalentemente ligados aos AH.

4.3.6 Diálise dos Ácidos Húmicos

A diálise é realizada principalmente com a finalidade de se retirarem os sais KCl e NaCl dos ácidos húmicos. O ácido húmico é colocado em um saco de diálise para reter moléculas maiores que 14000 Da, permanecendo com água deionizada no período de 24 a 48 horas sob agitação. Após, faz-se o teste com AgNO_3 , para determinar a presença ou ausência do íon cloreto na solução de diálise.

4.3.7 Purificação da Humina

O Fe^{+3} é encontrado em grandes quantidades em latossolos brasileiros. Para minimizar a interferência do ferro, no estudo por espectroscopia de EPR foi realizado tratamento das amostras com HF (10%) e solução de NaOH (1molL^{-1}) e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($0,3\text{molL}^{-1}$), de acordo com o fluxograma ANEXO IV.

O tratamento com pirofosfato de sódio é eficiente para a extração de Fe^{3+} complexado à fração orgânica, mas o Fe^{3+} inorgânico precipitado não é extraído por esse reagente (NOVOTNY, 1999).

4.4 Técnicas Usadas na Caracterização das SH

4.4.1 Determinação dos Teores de Umidade e Cinzas

O teor das cinzas serve para medir o grau de pureza do material em relação aos constituintes inorgânicos e aos processos de extração e purificação. As determinações da MO e das cinzas foram realizadas pelo método da perda ao fogo.

O resíduo mineral que restou no cadinho é geralmente denominado de cinza ou cinza bruta ou material não volátil ou, ainda, resíduo mineral total (KIEHL, 1985).

Para determinar a umidade, foi pesado 1g de amostra em cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. Os cadinhos com as amostras foram deixados em estufa por uma noite à temperatura de 110° C. A umidade foi determinada pelo cálculo do peso da amostra seca. Aproveitando o cadinho e o material contido na determinação anterior, efetuou-se a análise de cinzas pelo método da perda ao rubro ou perda por combustão. Os cadinhos foram colocados em forno-mufla a 600 °C e ali mantidos por quatro horas. O teor de cinzas foi determinado considerando o peso do resíduo mineral que restou no cadinho após a combustão, de acordo com a equação 1.

$$\% \text{ Cinza total} = m_{\text{amostra calcinada}} \times 100 / m_{\text{amostra}}$$

Eq. 3

4.4.2 Análise Elementar de C H N

O método analítico original é baseado na completa oxidação da amostra que converte todas as substâncias presentes em produtos gasosos de combustão (CO₂, H₂O, NO₂, N₂O₂).

As SH possuem composição variada, dependendo de sua origem e do método de extração. Os dados da composição elementar das SH são importantes na predição da influência destas no ambiente. SH com maiores teores de oxigênio possuem maiores concentrações de grupos funcionais, apresentando características mais hidrofílicas. KUMADA (1987) observou um aumento no número de grupos contendo oxigênios (carboxílicos e carbonílicos) com o progresso da humificação.

A maior concentração de grupos oxigenados faz com que as SH apresentem características ácidas mais variadas favorecendo a complexação de espécies metálicas (STEVENSON, 1994; AIKEN *et al.*, 1985).

As razões atômicas H/C e N/C geralmente têm sido utilizadas para a estimativa do grau de aromaticidade e de humificação das SH, respectivamente.

A análise de C, H, N foi realizada no laboratório da central analítica da Universidade de São Paulo (USP), utilizando equipamento ELEMENTAL ANALYZER 2400 CHN. O oxigênio foi determinado pela diferença: $[(100 - \sum(\%C + \%H + \%N))]$.

4.4.3 Difração de Raios-X (XRD)

A XRD é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil. Fornece informações mais amplas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes na amostra.

SCHNITZER *et al.*, (1990) empregaram a técnica de XRD com sucesso para diferenciar componentes alifáticos e aromáticos em SH. Os AH de horizonte orgânico são derivados principalmente de AH mais jovens a partir da entrada de vegetação do que AH de horizonte mineral. AH de horizonte mineral mais profundo no solo contém maior fração de domínios condensados do que AH de horizonte orgânico. Isso está em consonância com a diagênese da MO para formar estruturas mais condensadas de anéis aromáticos. (XING *et al.*, 1999, NAIDJA *et al.*, 2002).

A análise por difratometria de raios-X (XRD) foi realizada no DQ/UFPR, de acordo com as seguintes condições: difratômetro de raios-X SHIMADZU XRD-6000; tubo de cobre, radiação K-alfa de cobre (Cu-K α , comprimento de onda médio = 1,5418 Å), com tensão e corrente de fonte de 40 kV e 40 mA, varrendo de 10° a 80°, com velocidade do goniômetro (20 θ /minuto).

4.4.4 Fluorescência de Raios-X (XRF)

A espectrometria de XRF é uma técnica utilizada para identificar e quantificar as concentrações dos elementos presentes em amostras sólidas, líquidos, pós, etc. O espectrômetro de fluorescência mede a energia individual da radiação fluorescente produzida pela amostra quando irradiada (SKOOG *et al.*, 2002). Cada elemento da

amostra emitirá radiação característica única diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra.

A composição química dos elementos presentes em maiores quantidades na amostra foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios X (XRF). Nesta técnica, a amostra é irradiada com um feixe de energia de um dado comprimento de onda (RX) entre 0,1 e 100 Å. A radiação absorvida faz com que a amostra emita uma radiação secundária peculiar aos elementos presentes na amostra.

As análises foram realizadas, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da UFPR, utilizando o equipamento PHILIPS ANALITICAL, modelo PW 2400/00, com “Sampler Changer” 2510.

4.4.5 Espectroscopia por Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRUV-VIS)

Dois tipos de transições envolvendo ligações de elétrons podem resultar em absorção no UV ou no visível. Uma é a transição eletrônica que ocorre entre orbitais moleculares. Estes incluem $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, e $n \rightarrow n^*$, onde n^* e π^* são orbitais antiligantes. O outro tipo de transição eletrônica envolve a transferência de carga de um grupo para outro. Forte absorção na região do UV é esperada para AH e AF, porque estes contêm grupos aromáticos. A adição de grupos COOH e OH altera ambos o $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção e a absortividade molar.

O espectro de absorção das SH, nas regiões do ultravioleta e do visível, apesar de não apresentar nenhuma banda característica, revela a capacidade dos componentes dessas substâncias em absorver os comprimentos de onda da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível, importantes para o processo metabólico nos solos (BROWN, 1980; MANGRICH, 1998).

A absorção de luz pelas SH aumenta com a mudança de alguns aspectos como, por exemplo, grau de condensação de estruturas aromáticas, razão entre os carbonos dos núcleos aromáticos e das cadeias alifáticas, conteúdo total de carbono e massa molar (REZENDE, 1999).

A técnica de UV-Vis é utilizada para as medidas da razão E_4/E_6 , (absorbância em 465 nm/absorbância em 665 nm). O parâmetro E_4/E_6 é utilizado para se avaliar o grau de condensação aromática e, em consequência, humificação das amostras de AH.

A aromaticidade é um importante indicador da origem e estabilidade química dos materiais húmicos dos solos (SCHNITZER *et al.*, 1991).

A aplicação dessa técnica em solução pode causar mudança no comprimento de onda e na absortividade devido à ionização ou protonação de grupos hidroxílicos e carboxílicos. Também a ionização ou a protonação podem causar mudanças na estrutura macromolecular, resultado de maior ou menor exposição ao solvente (HAYES *et al.*, 1989). Em razão do exposto acima, nesta tese estudou-se a espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa (no estado sólido).

Observaram-se diferenças entre os espectros obtidos em solução e os espectros obtidos em pó, e os valores da razão E_4/E_6 encontrados foram mais baixos. No estado sólido além da contribuição da policondensação aromática em moléculas isoladas, também há contribuição dessas moléculas juntamente empacotadas (OLENDZKI, 2006).

A técnica de DRUV-VIS têm sido freqüentemente utilizada na análise de solos intactos (KAMRUNNAHAR *et al.*, 2005; ROSSEL *et al.*, 2006; BROWN *et al.*, 2006).

A quantificação de funções orgânicas de AH por espectroscopia de UV-Vis foi realizada de acordo com PEUAVORI *et al* (1997), que estabeleceram uma equação para espectro de UV-Vis com amostras de AH em solução e espectros de ^{13}C -NMR no estado sólido para amostra de MO aquática. Nesta pesquisa procurou-se estabelecer nova equação com os dados da razão E_4/E_6 no estado sólido e os valores de grupos aromáticos em porcentagem obtidos por espectroscopia de ^{13}C -NMR.

Os espectros em reflectância foram registrados em temperatura ambiente, na região de 190-900 nm em intervalos de 0,5 nm em espectrofotômetro SHIMADZU UV-2401PC, equipado com acessório de esfera de integração 240-52454-01.

A fim de determinar a aromaticidade para as amostras de AH aqui estudadas, utilizou-se os dados de grupos aromáticos (porcentagem de abundância relativa) obtidos por ^{13}C -NMR e as razões E_4/E_6 determinados para os solos estudados por PEREIRA (2004). As amostras de solo estudados por PEREIRA (2004), e as amostras estudadas nesta pertencem ao latossolo, utilizando-se da equação 3, determinou-se o teor de aromaticidade para as sete amostras estudadas nesta tese.

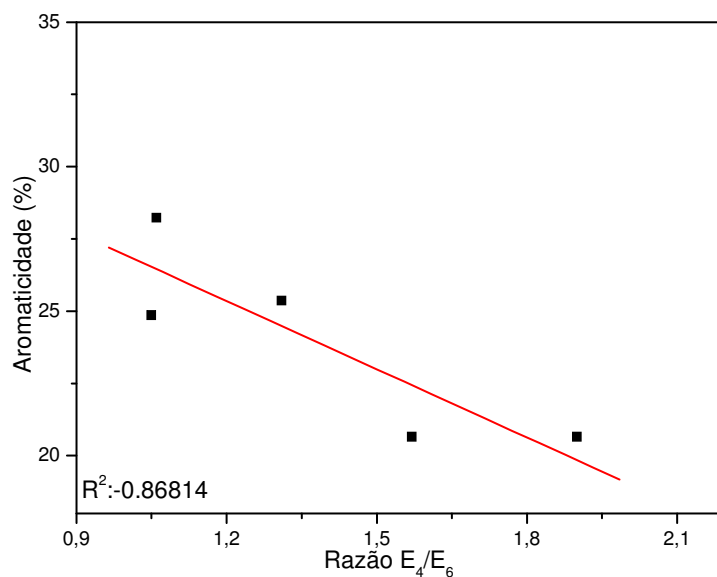


Figura 10: Gráfico da razão E₄/E₆ x aromaticidade (PEREIRA, 2004)

$$\% \text{ Aromaticidade} = 34,80 - 7,87 \times E_4/E_6$$

A correlação negativa entre a % de aromaticidade e a razão E₄/E₆ reforça a idéia da importância da condensação aromática da estrutura das SH na absorção da luz.

4.4.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e por Reflectância Difusa (DRIFT)

A espectroscopia de Infravermelho é uma técnica para o estudo da estrutura molecular, baseada na absorção de radiação no infravermelho pelos modos de vibrações das ligações dos átomos. Tais análises são usadas para identificar grupos funcionais em SH como carboxilas, hidroxilas, aminas, amidas, estruturas alifáticas e outros.

As análises por FTIR foram efetuadas em equipamento BIORAD FTS 3500GX, modelo EXCALIBUR, do DQ/UFPR, somando-se 128 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹ na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Preparou-se a pastilha com a amostra em KBr, a cerca de 1% (~ 99 mg de KBr para 1 mg de amostra).

Os espectros de DRIFT foram obtidos usando o acessório de refletância difusa na região de 7000-400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 256 varreduras. As medidas foram realizadas em espectrômetro BIORAD FTS 3500 GX, modelo EXCALIBUR.

Foi realizada análise semi-quantitativa dos espectros de infravermelho (DRIFT) para ácidos húmicos utilizando-se o índice de hidrofobicidade (IH) com a finalidade de determinar a recalcitrância dessas substâncias (FREIXO *et al.*, 2002; CANELLAS *et al.*, 2004).

O IH expressa a relação entre a intensidade de absorbância da banda em 2900 cm^{-1} (ν C-H de alifáticos) e a em 3300 cm^{-1} (ν O-H), fornecendo as bases para a identificação da natureza do material húmico quanto à sua resistência ao ataque de microrganismos do solo visto que estes estão na solução do solo (FREIXO *et al.*, 2002).

Altos valores da razão $2900/3300\text{ cm}^{-1}$ indicam que as SH têm maior proporção de estruturas hidrofóbicas e mais elevada resistência à degradação. A textura do solo influencia a composição da MOS e interfere na quantidade de biomassa microbial. A MO de solos arenosos contém relativamente mais C de alquilas e menos C de carboidratos e proteínas se comparados com MO de solos argilosos (CAPRIEL *et al.*, 1995; CANELLAS *et al.*, 2004).

Os grupamentos $-\text{CH}_3$, em cadeias alquílicas, são, caracteristicamente, mais recalcitrantes, enquanto os grupamentos O-H são mais suscetíveis à oxidação; dessa forma, quanto maior o IH de uma molécula orgânica, maior deverá ser sua resistência à degradação (FREIXO *et al.*, 2002). A razão ($3300/1700\text{ cm}^{-1}$), denominada índice de condensação (IC), indica a proporção entre os grupos O-H e C=O (CAPRIEL *et al.*, 1995; CANELLAS *et al.*, 2004).

4.4.7 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Esta técnica é útil para estudar e detalhar sítios de complexação de íons metálicos paramagnéticos como Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} etc. Além disso, permite acompanhar o processo de humificação através da determinação da concentração de radicais livres orgânicos (número de spins/ g MO) (MANGRICH, 1998; SILVA, 2002;).

A concentração de spins é um parâmetro importante na caracterização de substâncias húmicas, visto que aqueles estão envolvidos em diversas reações de importância nos solos e águas. O valor de g pode ser tratado como um indicador da transformação da MO. Esses valores para amostras ricas em oxigênio, geralmente é maior.

Os espectros foram registrados em temperatura ambiente (~300 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K), em espectrofotômetro Bruker ESP 300E operando em banda-X (9,5 GHz) empregando 100 kHz de frequência de modulação do campo magnético.

A quantificação do número de radicais livres orgânicos (RLO) (nº de spins g⁻¹ de AH) é obtida pela área dos sinais de radical livre, através da integral dupla do espectro de RPE, usando-se o padrão BRUKER “Strong Pitch” (SP) para comparação.

Para obtenção do nº de spin g⁻¹ das amostras registra-se o espectro em faixa de campo magnético de 50 G (campo central ~ 3350 G) com amplitude de modulação de 2 Gauss para se evitar registro de linhas largas. Tanto as amostras de AH quanto do padrão de SP são posicionadas da mesma forma (mesma altura) dentro da cavidade do espectrômetro de RPE. Os espectros são integrados e, por deconvolução calcula-se a área sob a curva de absorção. O nº de spin g⁻¹ é calculado de acordo com a equação abaixo.

$$S_{SP} N^{\circ} \text{ spin} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ AH} = S_{AH} N^{\circ} \text{ spin} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ SP}$$

Eq. 5

$$N^{\circ} \text{ spin} \cdot \text{g}^{-1} \text{ AH} = N^{\circ} \text{ spin} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ AH} / m \text{ (g)} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ AH}$$

Na fórmula acima, onde S é a área sob as linhas de RPE das amostras de AH ou do padrão SP. O padrão SP também atua como referência do fator espectroscópico g (g = 2,0028). Pesa-se a amostra e mede-se a altura e, assim, calcula-se a massa de AH por cm.

4.4.8 Determinação de Variação de Potência

Pode-se determinar facilmente a potência de saturação de um sinal adquirindo os espectros nas mesmas condições, porém, variando-se a potência de microondas utilizada (GALLI, 1996).

As curvas de saturação foram obtidas variando-se a potência das microondas de 0,002 mW a 200 mW na amplitude de modulação de 2 G para a mesma amostra dentro do tubo de quartzo na cavidade do espectrômetro.

4.4.9 Métodos Quimiométricos

Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade e dando origem a uma nova disciplina, batizada de Quimiometria. O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informações (SENA *et al.*, 2000).

4.4.10 Análise de Componentes Principais - PCA

A Análise dos Componentes Principais, PCA (do inglês “Principal Component Analysis”), tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. A PCA decompõe uma matriz de dados X (onde linhas são as amostras e as colunas, são as variáveis). Na PCA os fatores devem explicar o máximo da variância contida em todas as variáveis observadas, enquanto que na análise de fatores, eles devem explicar o máximo da intercorrelação entre as variáveis.

Para a análise exploratória, é importante entender que os chamados “scores” fornecem a composição das PCs em relação aos objetos (amostras), enquanto que os “loadings” fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PCs são ortogonais, é possível examinar as relações entre os objetos através dos gráficos dos “scores” projetados nas primeiras PCs e entre as variáveis nos gráficos de “loadings”. (MESSERSCHMIDT, 1999).

Esses gráficos apresentam informações úteis sobre tendências e características da estrutura dos dados, tais como agrupamentos de objetos ou variáveis e caracterização das amostras anômalas, ou seja, que não se encaixam no modelo (SENA, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação do teor de MO e cinzas de AH e HU por combustão.

A Tabela 2 mostra os teores de cinzas e MO para as amostras de AH e HU determinados por combustão.

O método utilizado na extração ($\text{NaOH} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) e purificação ($\text{HCl} + \text{HF}$) dos AH mostrou-se razoavelmente eficiente, obtendo-se teor de cinzas inferior a 8%.

Os teores de cinza das HU são bastante elevados devido às impurezas inorgânicas, principalmente de óxidos de ferro e alumínio. Uma característica importante dos latossolos é a predominância do mineral caulinita, cujas partículas são revestidas por óxido de ferro, conforme observados nos difratogramas de raios-X A e B.

Tabela 2: Teores de MO e cinzas para AH e HU

AH	% MO*	% CINZAS	HU	% MO	% CINZAS
AHPD	96,34	3,66	HUPD	13,72	86,28
AHPC	95,00	5,00	HUPC	7,00	93,00
AHMN	95,92	4,08	HUMN	15,66	84,34
AHME	96,74	3,26	HUME	16,48	83,52
AHMP	95,61	4,39	HUMP	15,36	84,64
AHPA	92,64	7,36	HUPA	14,92	85,08
AHES	96,35	3,65	HUES	16,14	83,86

(*Os teores de MO e cinzas foram calculados com base em massa seca pela média de triplicatas).

5.2. Difração de Raios-X (XRD)

As amostras de solos e huminas apresentam difratogramas semelhantes como mostrados nas Figura 11A e Figura 11 B.

Todas as amostras de solos e huminas indicaram a presença do argilomineral caulinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ caracterizada pelas difrações em 7,2, 4,3 e 3,6 (Å). A presença de quartzo (SiO_2) é caracterizada pelas difrações 4,26; 3,34 e 1,54 (Å). Nessas amostras aparecem ainda perfis de hematita (Fe_2O_3), um óxido comum em solos tropicais, caracterizada pelas difrações 3,67, 2,69; 2,51; 1,45 Å. A gibista $\text{Al}(\text{OH})_3$ está indicada pela difração em 4,85 e 1,89 Å e o rutilo (TiO_2) indicado pela difração 3,24, 2,49 e 1,49 Å. A goetita 1,82 e 1,68 Å. Os difratogramas são similares, confirmando que as amostras são do mesmo tipo de solo.

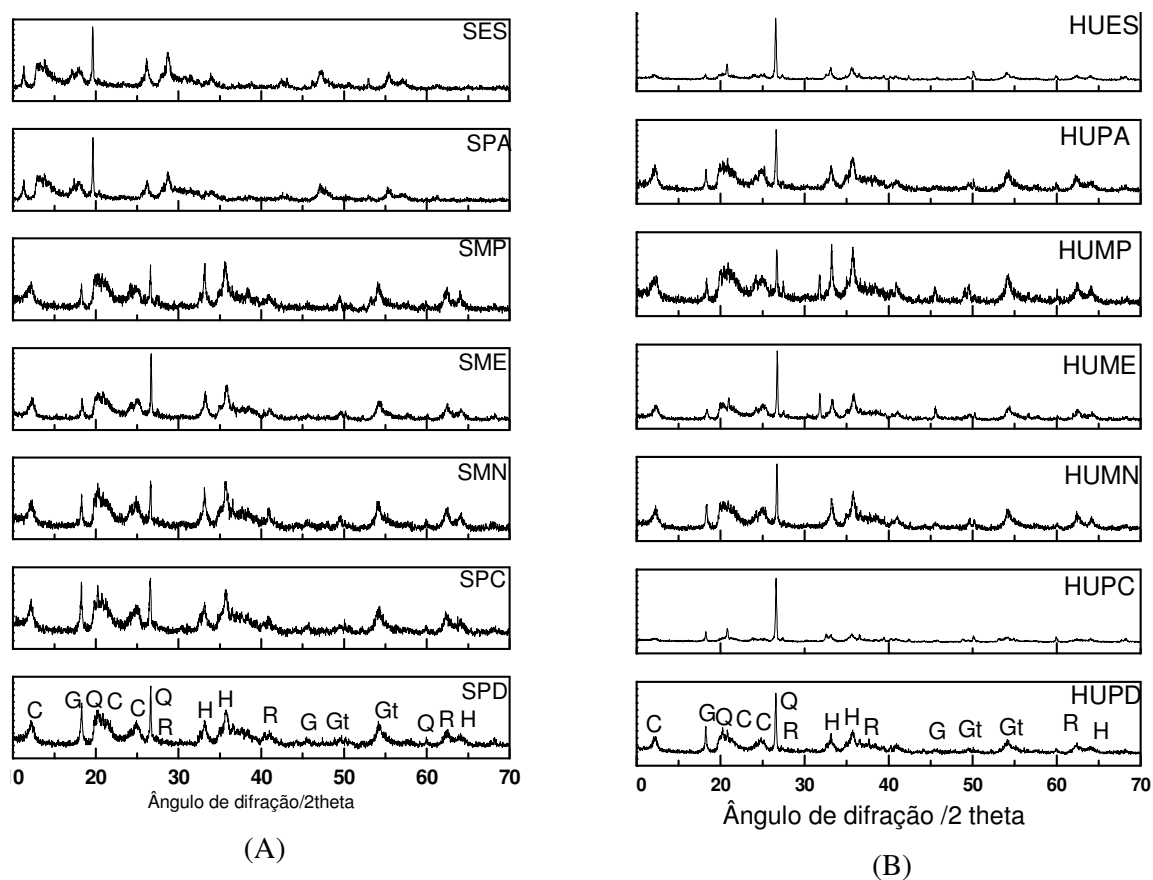


Figura 11: Difratomogramas de raios-x das amostras: (A) solos e (B) HU

Na 3 constam os valores da distância interplanar – d (Å) e o valor 2 theta (nm) para os difratogramas de raios-X de solo e huminas.

Tabela 3: Distância Interplanar (Å) e 2 theta (nm) dos minerais encontrados nos difratogramas de raios-X nas amostras de solo e humina

Minerais	2 theta (nm)	d (Å)
Caulinita (C)	12,28	7,2
	20,59	4,3
	25,00	3,6
Gibbsite (G)	18,26	4,85
	47,00	1,89
Goetite (Gt)	50,70	1,82
	54,00	1,68
Hematite (H)	24,14	3,67
	33,15	2,69
	35,63	2,51
	64,00	64,00
Quartzo (Q)	20,86	4,26
	26,64	3,34
	59,97	1,54
Rutilo(R)	27,44	3,24
	36,00	2,49
	62,75	1,49

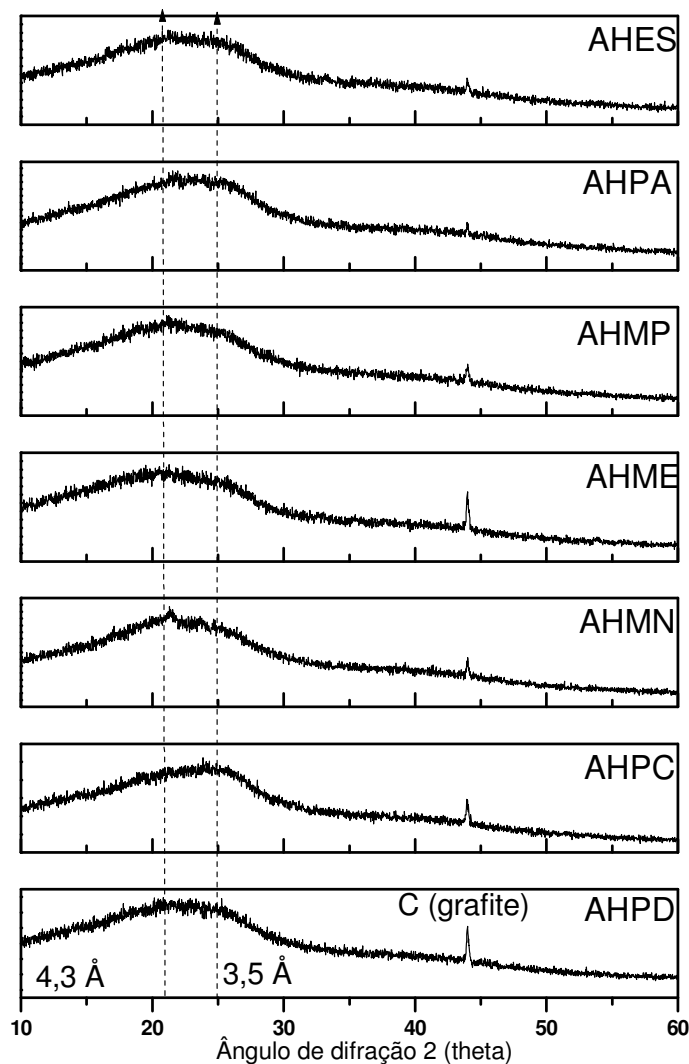


Figura 12: Difratoograma de raios-x das amostras de AH

A Figura 12 mostra os difratogramas das amostras de AH. Materiais da natureza dos AH não apresentam picos característicos de minerais.

O pico 3,5 Å (25,5 nm) é atribuído a carbonos empacotados de forma condensada em núcleos de AH; estes carbonos são principalmente de estruturas aromáticas. O pico 4,3 Å (20,5 nm) refere-se à ocorrência de C alifático de cadeias laterais que estão empacotados de forma menos condensada SCHNITZER *et al.*, (1991). Nessas amostras de AH aparece ainda, um pico em 2,06 Å (44 nm), atribuído a estruturas aromáticas de grafite, talvez resultante de carbono pirogênico proveniente de queimadas.

5.3. Fluorescência de Raios-X de Solo (XRF)

A Tabela 4 apresenta os dados, segundo análise semiquantitativa, obtidos por fluorescência de raios-X para amostras de solo e da rocha.

Tabela 4: Dados de fluorescência de raios-x das amostras de solo e da rocha

Óxido	Fluorescência de raios-X de amostras de rocha e solo (%)							
	Rocha*	SPD	SPC	SMN	SME	SMP	SPA	SES
SiO ₂	50,81	29,21	29,49	30,20	31,72	30,95	31,23	31,92
Al ₂ O ₃	13,42	25,92	25,71	23,33	24,11	21,75	24,00	23,17
Fe ₂ O ₃	13,20	21,27	21,02	20,51	20,53	23,72	20,49	19,97
TiO ₂	3,12	5,78	5,62	4,96	5,13	6,16	5,56	5,40
CaO	8,11	0,12	0,17	0,12	0,14	0,22	0,13	0,46
MgO	3,49	0,20	0,21	0,19	0,23	0,30	0,19	0,36
Na ₂ O	2,70	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
K ₂ O	1,63	0,13	0,14	0,15	0,16	0,14	0,18	0,22
MnO	0,70	0,10	0,09	0,12	0,11	0,25	0,10	0,12
P ₂ O ₅	0,61	0,32	0,34	0,29	0,26	0,50	0,30	0,31
R ²		0,73	0,73	0,85	0,85	0,73	0,73	0,73

*Fonte: PICCIRILO & MELFI (1988)

R²: coeficiente de correlação linear

Para interpretação dos dados de fluorescência de raios-X das amostras de o solo basálticos (Tabela 4), fez-se comparação com os dados de fluorescência de raios-X das rochas basálticas segundo PICCIRILO & MELFI (1988).

Analizando o comportamento dos dados (Figura 13 e Tabela 4) verifica-se que os solos apresentam comportamento semelhante em relação aos 10 óxidos principais quantificados. Comparando os dados dos solos com o material de origem (rochas basálticas da região Sudoeste do PR) observa-se que as rochas possuem maiores concentrações de SiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO e P₂O₅; enquanto que as amostras de solos possuem maiores teores de Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂.

Esta é uma característica de solos tropicais onde ocorre alta incidência de chuvas. Os minerais de formas solúveis em água como, [Si(OH)₄], Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, H₂PO₄⁻, são diminuídos, da rocha para o solo, enquanto que os insolúveis como Al(OH)₃ e Fe₂O₃, FeOOH, são aumentados da rocha para o solo.

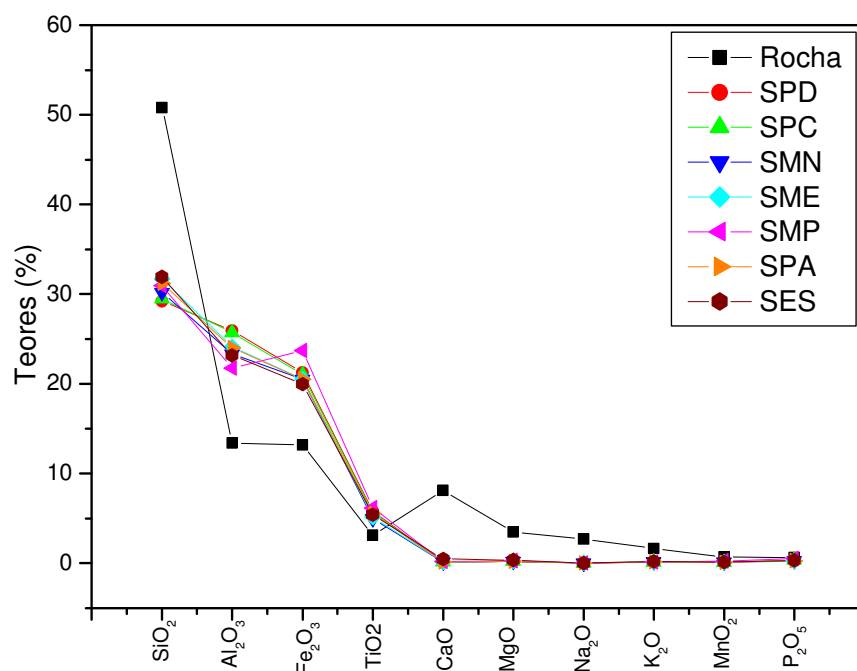


Figura 13: Gráfico do fator de enriquecimento dos óxidos metálicos e fósforo, no solo com relação a rocha-mãe

Ocorre maior concentração de SiO₂ nas rochas porque a sílica quando liberada pelo intemperismo, parte é fixada no solo como componente das argilas ou sob forma de quartzo e outra parte é evacuada pela água.

Os óxidos CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO e P₂O₅ são facilmente removidos pela água, justificando assim os menores teores no solo.

O Al₂O₃ é pouco móvel e, quando liberado da rocha, permanece no solo. O Fe₂O₃ constitui a hematita e, no ambiente oxidante (situação dos solos estudados), possui pouca mobilidade, permanecendo no solo; nele também existe Fe₃O₄, compondo minerais opacos como a magnetita. O óxido de Titânio (TiO₂), uma vez liberado da rocha, permanece no solo na forma de ilmenita e rutilo (PICCIRILO & MELFI, 1988).

5.4. Análise Elementar de C H N

Os valores de C, H, N dos AH estudados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Composição elementar e razão atômica das amostras de AH

Amostras	%C*	%H	%N	%O	H/C**	N/C	O/C	%Cinzas***
AHPD	50,44	5,21	4,68	39,67	1,22	0,08	0,69	3,66
AHPC	51,62	5,07	4,19	39,12	1,17	0,07	0,57	5,00
AHMN	51,69	5,49	4,93	37,89	1,26	0,08	0,55	4,08
AHME	53,24	5,35	3,76	37,65	1,19	0,06	0,53	3,26
AHMP	52,15	5,23	4,99	37,63	1,14	0,07	0,57	4,39
AHPA	52,17	5,12	4,24	38,63	1,14	0,08	0,54	7,36
AHES	51,21	4,90	4,53	39,36	1,16	0,05	0,55	3,65

(* Teores de C,H e N foram recalculados com base em % MO). (** valores de H/C; N/C e O/C em razão atômica). (***)Os valores são a média de triplicatas).

Os dados analíticos dos AH mostrados na Tabela 5 permitem as seguintes observações: as amostras AHMP e AHPA apresentaram menor razão H/C, evidenciando maior presença de compostos mais aromáticos e humificados; a maior razão N/C para as amostras AHPD, AHMN, AHPA pode estar associada à presença de compostos menos humificados como aminoácidos e proteínas, provavelmente devidos ao histórico de cultivo de soja. As amostras de AHME e AHPA apresentam as menores razões O/C, indicando AH mais humificados e com menos funções oxigenadas (STEVENSON, 1994).

À medida que o processo de humificação evolui, diminuem as funções oxidadas, ou seja, o valor da razão atômica O/C, indicando menor quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos, conseqüentemente estruturas mais estáveis.

5.5. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (DRUV-VIS)

As Figura 14 e Figura 15 e mostram os espectros de DRUV-VIS para as amostras de solos e HU.

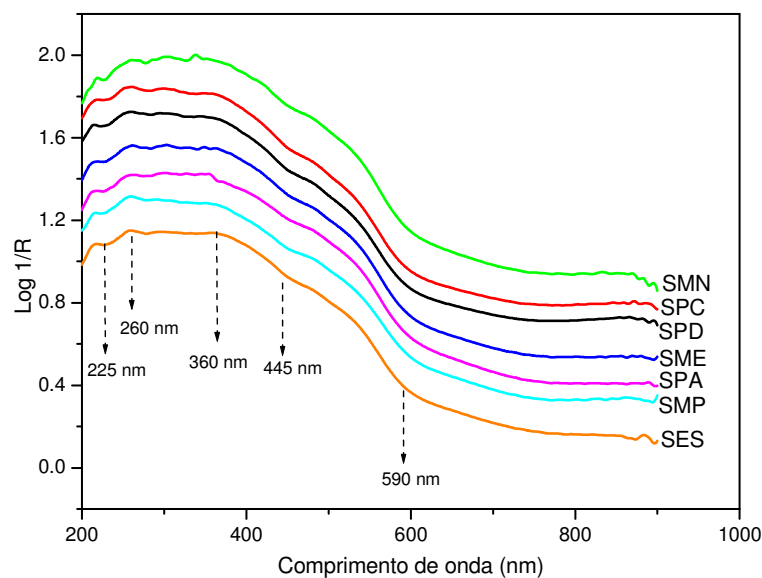


Figura 14: Espectros de DRUV-VIS de amostras de solo

A banda de absorção em torno de 445 nm corresponde as transições ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, 4A_1 e $2 {}^6A_1 \rightarrow 2 {}^4T_1$ atribuída a excitação de Fe-Fe típicas de hematita (SHERMAN & WAITE, 1985). A presença de hematita por DRUV-VIS, responsável pela cor avermelhada das amostras estudadas de solo e huminas e correlaciona-se com os dados de XRD (Figura 12).

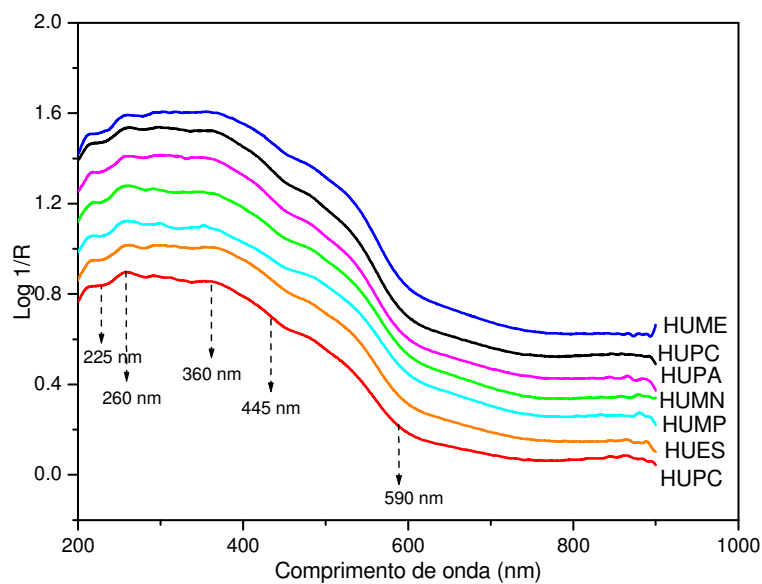


Figura 15: Espectro de DRUV-VIS das amostras de HU

Os espectros para as amostras de AH estudados são mostrados na Figura 16. A diminuição nos valores da razão E_4/E_6 (Tabela 6) indica maior condensação, enquanto maiores razões estão associadas a estruturas menos condensadas e/ou mais alifáticas.

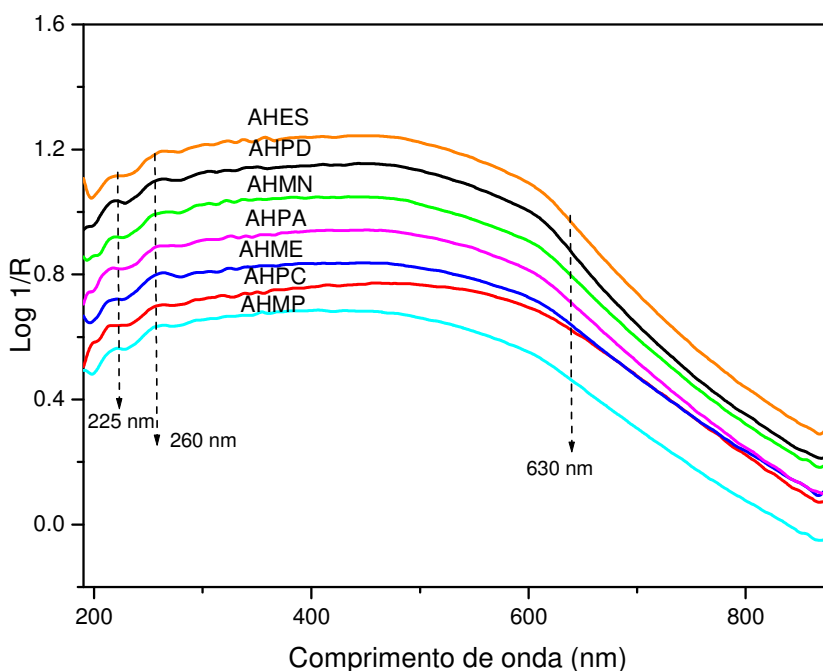


Figura 16: Espectro de DRUV-VIS das amostras de AH

Os valores encontrados para os AH aqui estudados são relativamente baixos, variando entre 1,36 a 1,66 e sugerem constituição aromática mais condensada e, em consequência, mais resistente à degradação.

Esses valores também podem ser típicos de latossolos tropicais ou, ainda, devido à ação intermolecular própria do estado sólido. Verifica-se também que a menor razão E_4/E_6 corresponde ao AHPC e a maior ao AHPD. Tais resultados correlacionam-se bem com os dados de XRD (Figura 12).

Os resultados da correlação da medida de absorbância na região do UV-VIS e a percentagem de carbonos aromáticos determinados por ^{13}C -NMR mostraram que a aromaticidade pode ser estimada quantitativamente por espectroscopia na região do UV-VIS (PERUAVORI *et al.*, 1997).

Tabela 6: Percentagem de aromaticidade estimada a partir das propriedades espectroscópicas UV-VIS

Amostras	E_4/E_6	% Aromaticidade
AHPD	1,660	21,70
AHPC	1,360	24,10
AHMN	1,570	22,40
AHME	1,500	23,00
AHMP	1,590	22,80
AHPA	1,510	22,90
AHES	1,580	22,50

A Tabela 6 mostra os valores encontrados para o teor de aromaticidade para as amostras de AH de solos.

Esses valores são baixos comparados com os valores indicados na literatura para AH extraídos de solos tropicais, sendo que esses valores variam entre 35% e 50% (HAYES, *et al.*, 2001)

A maior percentagem de aromaticidade para AHPC sugere que nesse sistema de manejo a MOS mais jovem libera o C pelo revolvimento do solo pela aração, persistindo no solo a MO mais recalcitrante.

5.6. Espectroscopia no Infravermelho Por Transformada de Fourier (FTIR) Reflectância Difusa (DRIFT)

As Figura 17 Figura 18 mostram os espectros por reflectância difusa (DRIFT) para as amostras de solos e huminas. Comparando os espectros das amostras de huminas e de solo, e analisando os picos em diferentes faixas espectrais, não foi possível identificar diferenças entre os espectros dessas amostras.

Os espectros por reflectância difusa de DRIFT são divididos, na literatura, em duas partes para facilitar a interpretação dos mesmos. A parte que vai de 6500 cm^{-1} (1050 nm) a 4000 cm^{-1} (2500 nm) é conhecida como de infravermelho próximo (NIR, do inglês, near infrared) e, a que vai de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ nos espectros aqui apresentados) é conhecida como infravermelho médio.

As características espectrais de amostras de solos na região do NIR são associadas com os modos vibracionais dos grupos funcionais relacionados com sobretons e bandas de combinações de C-H (alifáticos) e C-H (aromáticos), C-O (carbonílico, carboxílico), O-H (álcoois, fenóis, água, argilas), N-H (amidas, amins), usualmente presentes nestas amostras (FIDÊNCIO *et al.*, 2002). Nos espectros de solo e de HU observou-se a banda

de deformação axial O-H de minerais do grupo da caulinita na região de 3600 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} (RUSSEL & FRASER, 1994).

Estas bandas atribuídas à caulinita e gibsitita são típicas de solos tropicais altamente intemperizados e submetidos a altos índices de precipitação. É notável o conjunto de bandas finas na região indicando ausência de ligações hidrogênio (RUSSEL & FRASER, 1994).

A banda atribuída ao estiramento C=O de COOH, e/ou aldeídos e cetonas, não foi detectada nas amostras de huminas e de solo. A banda 1660 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antissimétrico ν_{as} (C=O) de carboxilatos, e essa banda pode ser devida a complexos metálicos de carboxilatos (MANGRICH, 1983). A presença de complexos de carboxilatos de metais (Fe^{3+}) está evidenciada nos estudos de EPR de huminas.

A banda em $1130\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$ existente nos dois grupos de espectros relaciona-se ao estiramento assimétrico (Si-O) em sílica e silicatos.

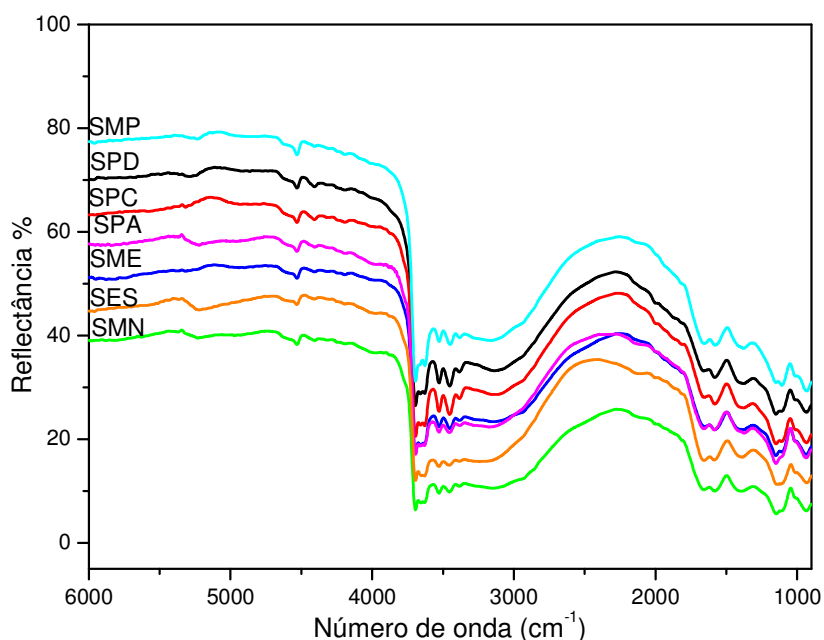


Figura 17: Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) para amostras de solo

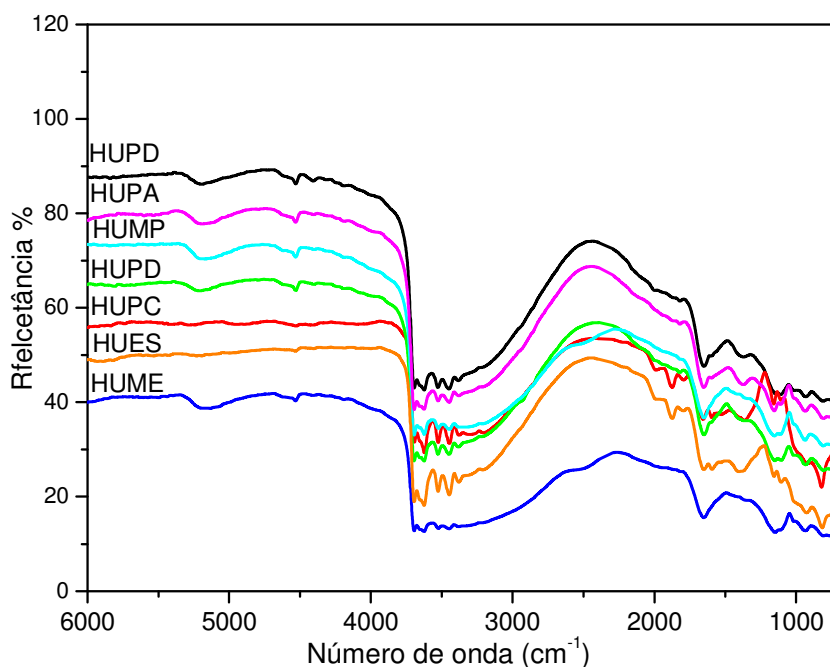


Figura 18: Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) para amostras de HU

A maior diferença entre os dois conjuntos de espectros está na ausência da banda larga em torno de 3000 cm^{-1} nos espectros de huminas e presentes nos espectros das amostras de solos. Estas absorções de O-H com ligações de hidrogênio normalmente são atribuídas à presença de água na amostra. Esta seria a primeira medida efetiva da importância das SH para a retenção de água nos solos. Observa-se ainda, neste sentido, a presença da banda em 1577 cm^{-1} (deformação angular da água) nas amostras de solo e ausência da mesma banda nas amostras de HU.

A região abaixo de 1000 cm^{-1} foi eliminada dos espectros de DRIFT para as amostras de solos e huminas, porque de acordo com análises mineralógicas, as amostras de latossolos contêm grandes quantidades de quartzo, silicatos e argilo-minerais tais como caulinita, gibsitita e hematita. Os espectros que contêm esses minerais mostram inversão de bandas com um pico em forma de derivada próxima a $1090\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ atribuído à reflectância especular (MESSERSCHMIDT, 1999).

A Figura 19, mostra os espectros de FTIR para as sete amostras de AH, na região do infravermelho por transmitância e a Figura 20, o espectro por reflectância para as mesmas amostras. As amostras AH mostraram-se semelhantes espectros na região do infravermelho.

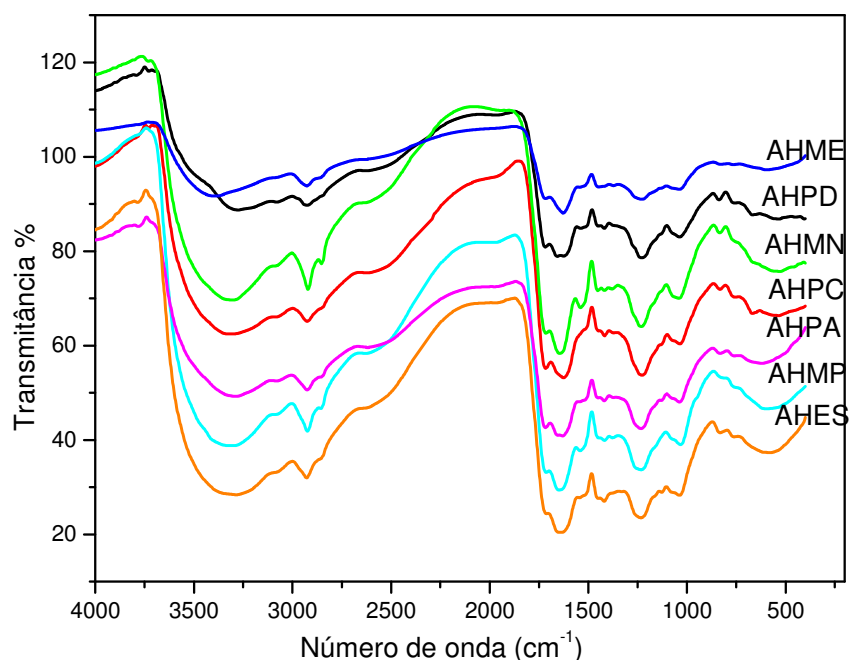


Figura 19: Espectros no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para amostras de AH

A banda intensa e larga a 3340 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos O-H, com ligações hidrogênio principalmente de H_2O . Em alguns casos, grupos N-H também pode contribuir para a absorção nesta região.

Em 3080 cm^{-1} há pequena absorção correspondente a grupos C-H de estruturas aromáticas. A banda na região de 2930 cm^{-1} (estiramento de C-H alifático) de baixa intensidade indica pequenos teores de grupos CH_2 e CH_3 , para os ácidos húmicos AHPD, AHPC, AHME e AHPA, enquanto que para AHMN, AHMP e AHES os teores desses grupos são maiores.

As bandas localizadas em 1740 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} são devidas ao estiramento ν ($\text{C}=\text{O}$) de grupos COOH e estiramento antissimétrico ν_{as} ($\text{C}=\text{O}$) de carboxilatos respectivamente. As bandas em 1740 cm^{-1} aparecem com pequenas intensidades sugerindo que as amostras de AH apresentam baixa concentração de grupos carboxílicos livres.

A banda larga em torno de 2500 cm^{-1} , atribuída ao sobreton da banda em 1235 cm^{-1} de C-O de grupos COOH , confirma a presença desta função nos AH estudados. A banda larga em 2000 cm^{-1} , presente em todas as amostras, corresponde ao sobreton de 1040 cm^{-1} de C-O de carboidratos. A banda em (1640 cm^{-1}) também pode ser devida a

complexos metálicos de carboxilatos (MANGRICH, 1983). A presença de complexos de carboxilatos de metais (Fe^{3+}) está evidenciada nos estudos de EPR dessas amostras.

A Figura 20 apresenta os espectros de DRIFT dos AH isolados dos solos estudados. Nota-se mais detalhes nas absorções na região do NIR. Na região do MID observa-se a ausência das absorções relativas aos grupos O-H sem ligações de hidrogênio, típicas das estruturas das argilas.

Observa-se mais claramente que nas amostras de solos e de HU as absorções de ácidos carboxílicos em 2500 cm^{-1} (sobretom fundamental de C-O em 1250 cm^{-1}).

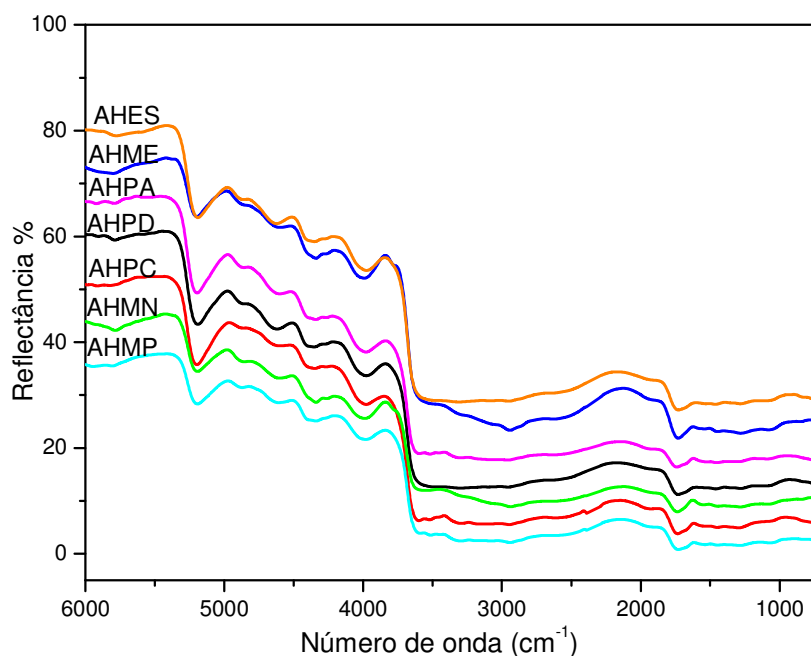


Figura 20: Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) para amostras de AH

O índice de hidrofobicidade (IH), que corresponde à razão entre as intensidades em absorbância 2900 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , e o índice de condensação (IC), razão entre as intensidades de em absorbância em 3300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , para as amostras de ácidos húmicos são apresentados na Tabela 7. O índice de hidrofobicidade (IH) é importante porque é um indicador da resistência ao ataque dos microrganismos. O índice de condensação (IC) é importante porque geralmente a humificação aumenta com o número de grupos aromáticos e decresce com o número de grupos OH.

Tabela 7: Índice de hidrofobicidade (IH) e índice de condensação (IC) para AH

Amostras	Hidrofobicidade	Condensação
	2900/3300	3300/1700
AHPD	0,941	0,925
AHPC	0,964	0,918
AHMN	0,924	0,892
AHME	0,940	0,893
AHMP	0,944	0,961
AHPA	0,933	0,910
AHES	0,948	0,921

O índice de hidrofobicidade (IH) para os AH aqui estudados apresentou valores relativamente próximos aos valores do índice de condensação (IC), indicando que essas amostras de AH têm maior participação de estruturas hidrofóbicas em sua composição molecular. Observa-se que uma única amostra (AHMP), tem maior IC indicando maior participação de estruturas aromáticas condensadas concordando com a baixa razão atômica H/C (Tabela 5).

5.7. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A seguir são mostrados os espectros de EPR para as amostras de HU Figura 21 Figura 22 Figura 23 Figura 24. Em razão do elevado teor de Fe (III) encontrado nas amostras de latossolos brasileiros, que interfere na obtenção dos espectros de EPR, não foi possível registrar os espectros para as 7 (sete) amostras de humina, sem tratamento. Após o tratamento com HF (10%) e solução de NaOH (1 mol L^{-1}) e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), fez o registro dos espectros de 4 (quatro) amostras de humina (HUPD, HUPC, HUME, HUMP).

O espectro de HUPC em campo magnético de 5000G, a 77 K, (Figura 21 A) mostra sinais de ferro (Fe^{3+}) em spin alto ($S = 5/2$), complexado em estruturas octaédricas distorcidas e, ou, tetraédricas, em coordenação de simetria rômica. Esse espectro da fração HUPC sem tratamento reflete a composição da fração mineral e da MO.

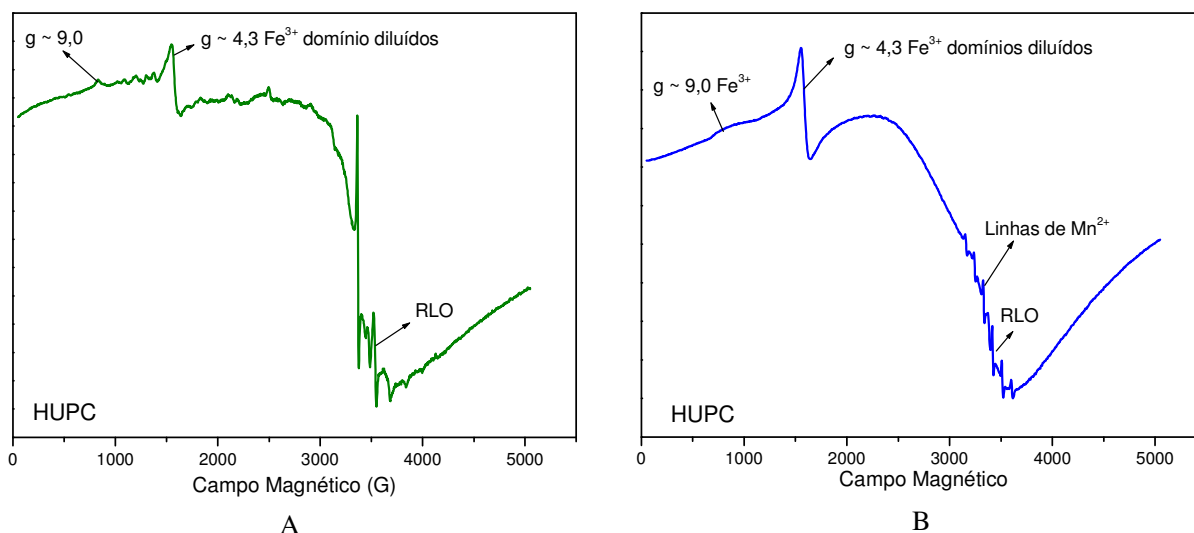


Figura 21: (A) Espectro de EPR de HUPC (5000G/ 77 K) (sem tratamento) (B) Espectro de EPR de HUPC (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + Na₄P₂O₇)

Ainda na (Figura 21A) observa-se que a linha do RLO é de baixa intensidade, quando se faz o tratamento com NaOH e HCl/HF (Figura 22 B) o sinal diminui muito de intensidade e ocorre um aumento na intensidade do sinal de Fe³⁺ ferro em domínios concentrados e torna-se aparente as linhas de Mn²⁺.

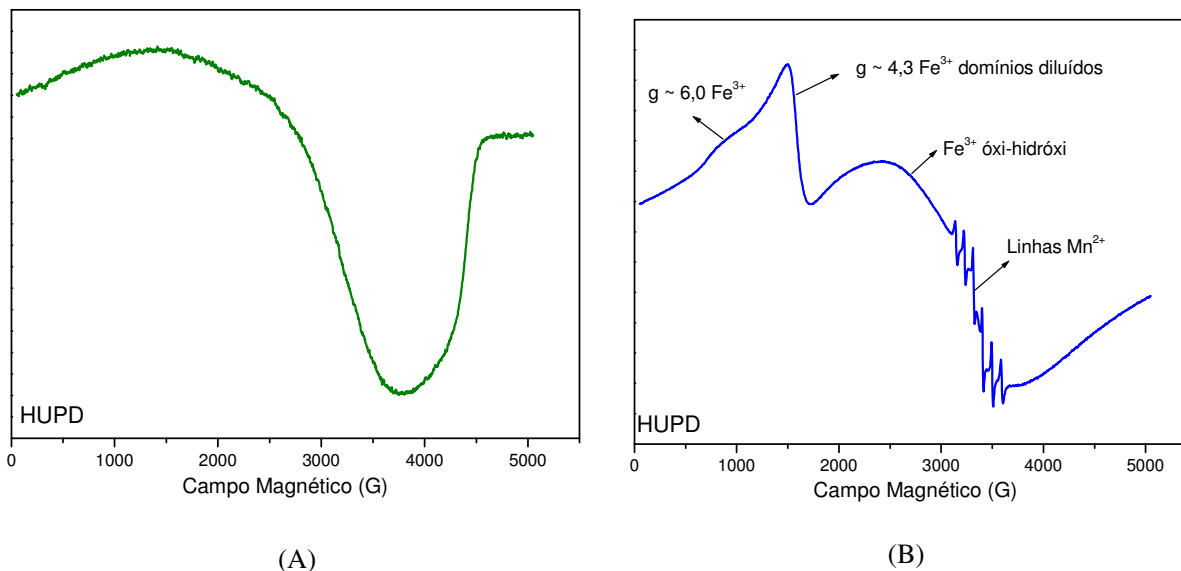


Figura 22: Espectro de EPR de HUPD (5000G/ 77 K) (sem tratamento) (B) Espectro de EPR de HUPD (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + Na₄P₂O₇)

Para o espectro de HUPD (Figura 22 A), aparece apenas um sinal largo em virtude da sobreposição da absorção dos íons Fe³⁺. Entretanto para a amostra tratada (com NaOH + Na₄P₂O₇) foi possível identificar as 6 linhas de Mn²⁺, as linhas de Fe³⁺ em

domínios diluídos ($g \sim 4,3$) e em ($g \sim 6,$) possivelmente de porfirinas de ferro (SENESI, 1990) e ($g \sim 2,0$) de Fe^{3+} em domínios concentrados devido à interação entre íons de Fe^{3+} de óxidos e hidróxidos de ferro.

As Figura 23 e Figura 24 A e B mostra os espectros de EPR para HUME e HUMP após o tratamento com HF e com solução de NaOH e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ com os mesmos sinais dos espectros anteriores. A maior intensidade do sexteto de linhas de Mn^{2+} para a amostra HUME mostra, mais uma vez, a singularidade de material do solo submetido a esta floresta exótica.

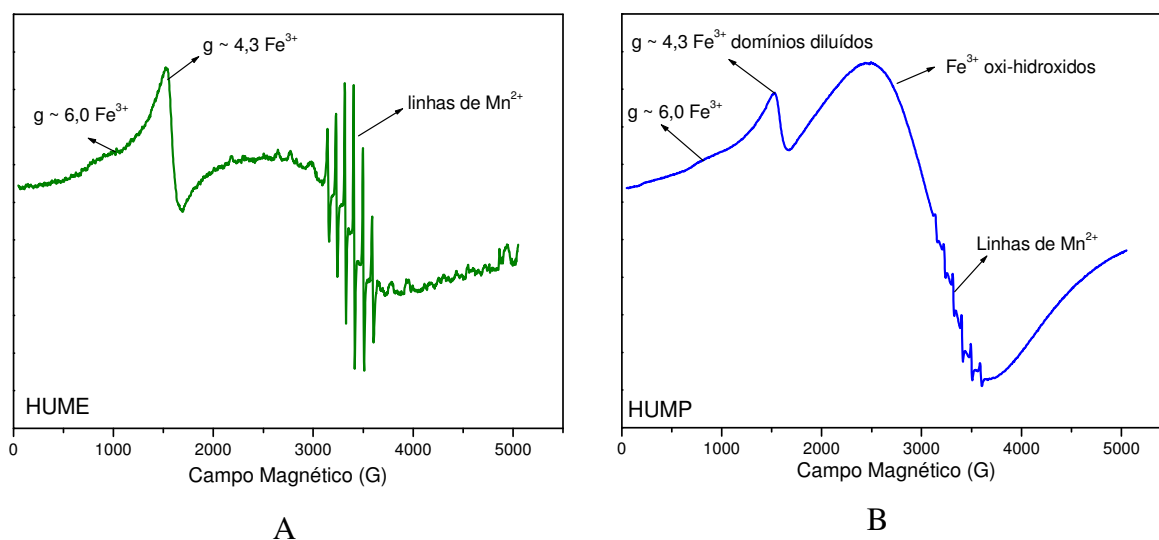


Figura 23: (A) Espectro de EPR de HUME (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (B) Espectro de EPR de HUMP (5000G/ 77 K) (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

Todos os espectros de huminas, após o tratamento mostraram linhas de absorção do íon Mn^{2+} (^{55}Mn , $I = 5/2$) em complexo esfera externa $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ - MO, com $g \sim 2,0$ e com interação hiperfina (A) = 85 G. A magnitude da constante hiperfina 'A', relaciona-se inversamente com o grau de ligação covalente do íon Mn^{2+} em seus complexos (MAIA, 2002; MANGRICH, 1993). O valor de A de 85 G indica a ocorrência de cerca de 20% de caráter covalente na interação do íon Mn^{2+} com as HU (MAIA 2002; MANGRICH, 1993).

Nas Figura 24 A e B são mostrados os espectros de HUPA e HUES, que em razão do elevado teor de íons Fe^{3+} aparece apenas uma linha larga na região de $g \sim 2$.

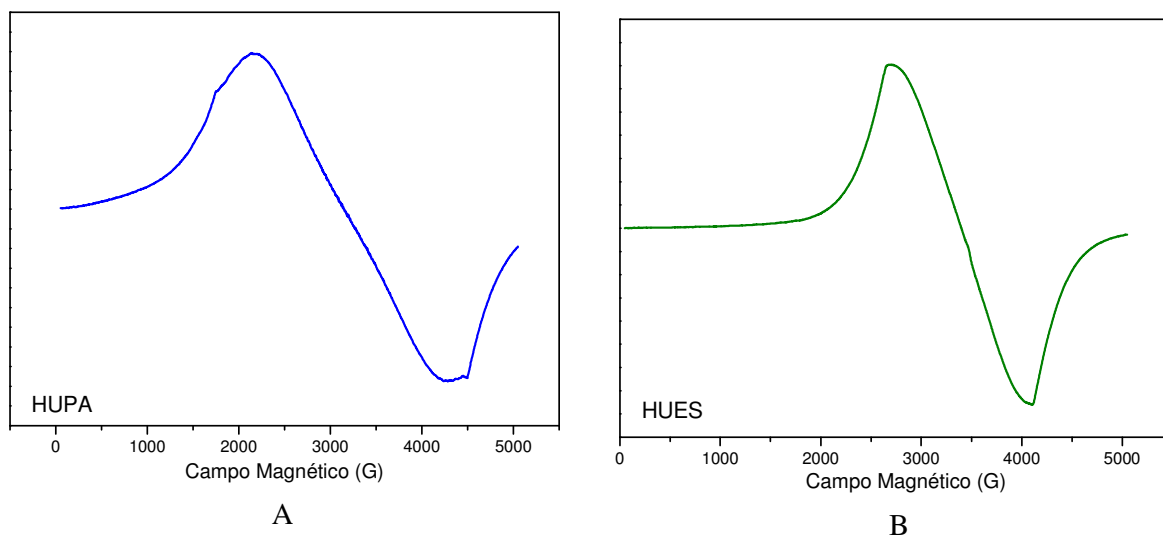


Figura 24: (A) Espectro de EPR de HUPA 5000 G 77 K (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
(B) Espectro de EPR de HUES 5000 G 77 K (tratada com HF e solução NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Os espectros de EPR das sete amostras de AH registrados em campo magnético de 5000 G, a 77 K e a temperatura ambiente a 300 K estão mostrados na Figura 25.

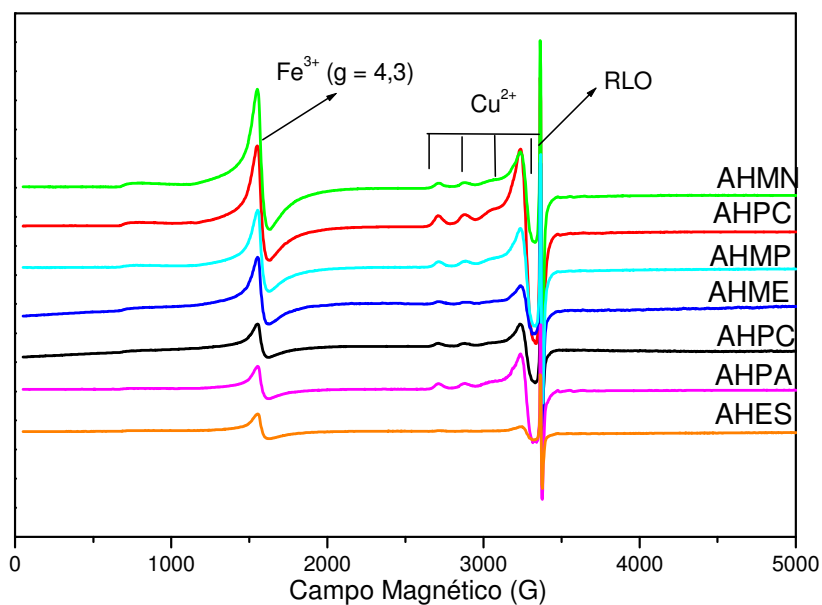


Figura 25: Espectro de EPR de AH a 77 K e 5000 G

Os espectros de EPR de AH apresentam sinais de Fe^{3+} em alto spin ($S = 5/2$), complexado em estruturas octaédricas e, ou, tetraédricas distorcidas, em coordenação de simetria rômbrica $g = 4,3$ (1500 G). Estes íons Fe^{3+} devem estar coordenados com grupos ligantes da MO.

Quando os sítios de complexação de Fe^{3+} estão em estruturas inorgânicas de óxidos-hidróxidos e argilas são normalmente mais rígidas, por que a linha de $g \sim 4,3$ tem, nas vizinhanças, outras linhas de estruturas de íons Fe^{3+} um pouco mais simétricos ($g \sim 5,0$, $g \sim 3,5$).

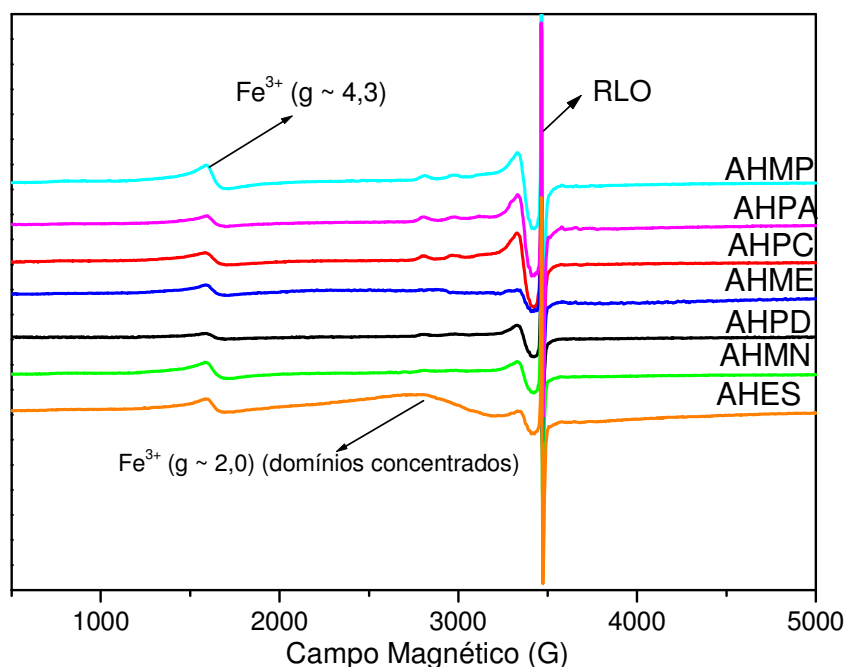


Figura 26: Espectro de EPR de AH 5000G/300 K

Todas as amostras de AH apresentaram absorção na região de $g \sim 2,0$ devido presença de Cu^{2+} , em complexos de esfera interna com ligantes em coordenação quadrado planar (distorção octaédrica) (SENESI, 1990). O spin nuclear de ambos ^{63}Cu e ^{65}Cu , $I = 3/2$, o espectro de EPR mostra separação em 4 linhas ($2I+1$) para g_{\parallel} e g_{\perp} , o espectro mostra separação. Os parâmetros calculados para os complexos de cobre estão listados na Tabela 8. Os espectros de AH simulados são mostrados nas Figura 27, **Figura 28**, **Figura 29**, e **Figura 30**.

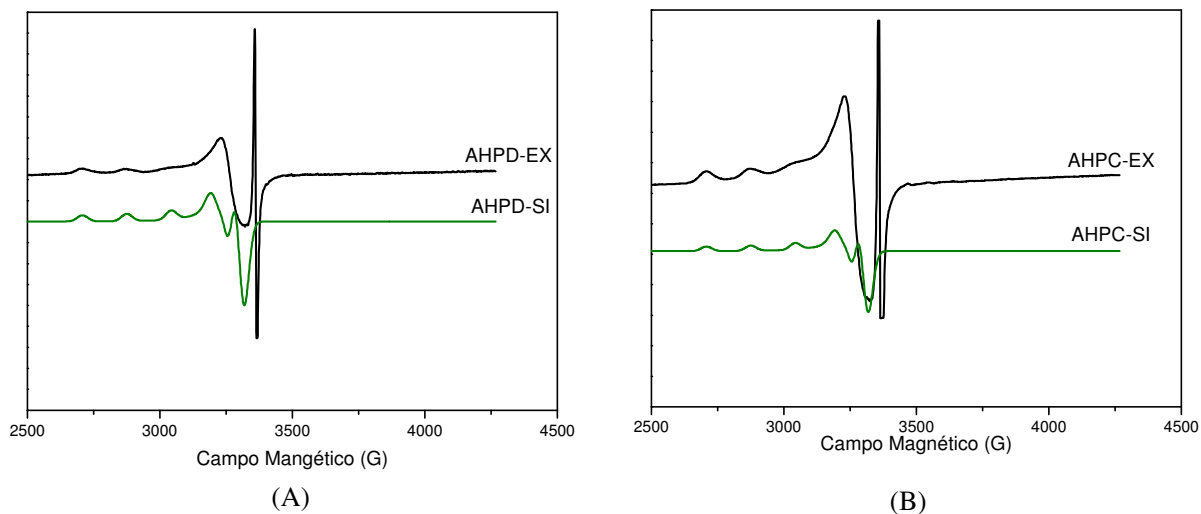


Figura 27: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K experimental e simulado (A) AHPD (B) AHPC

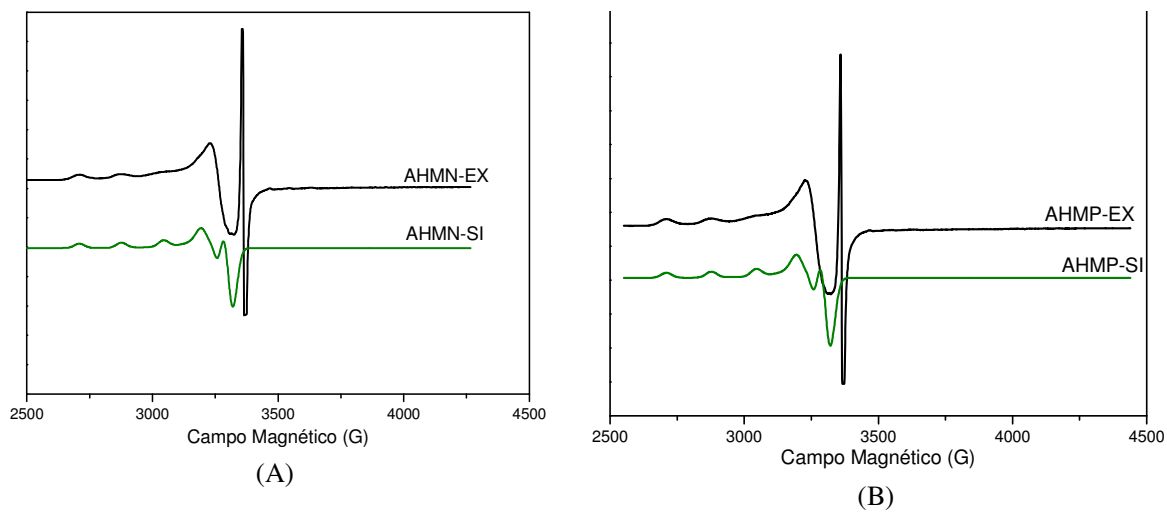


Figura 28: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K experimental e simulado (A) AHMN (B) AHMP

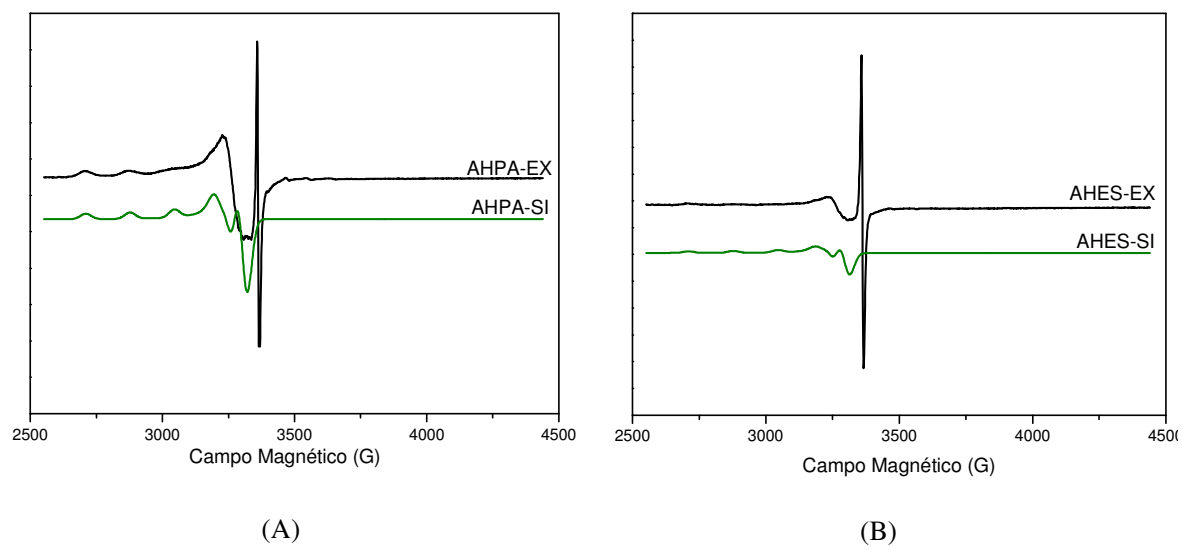


Figura 29: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K experimental e simulado (A) AHPA (B) AHES

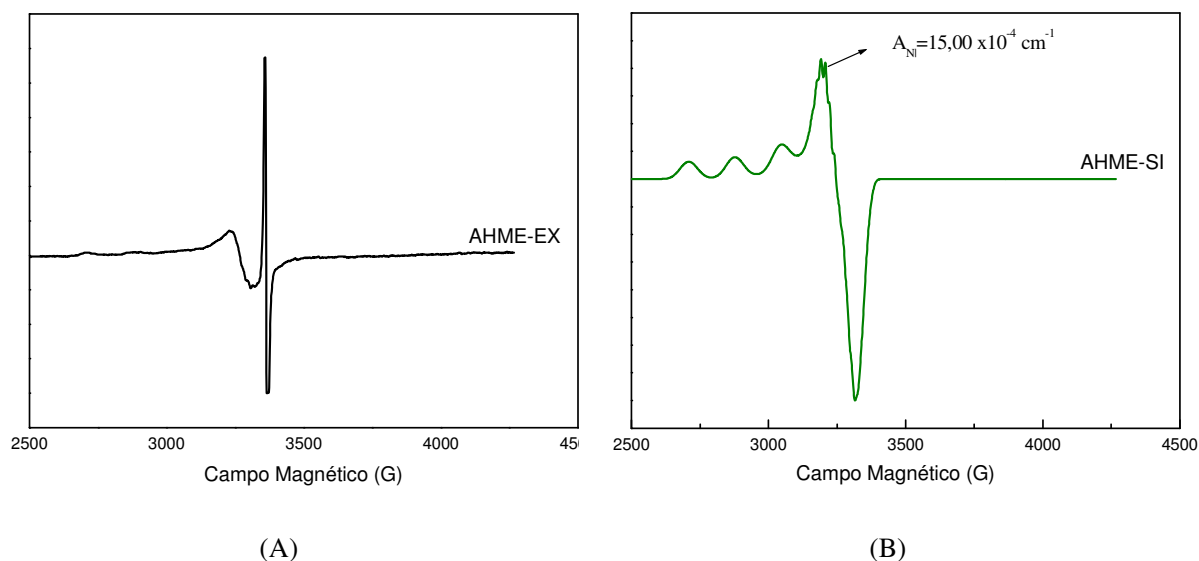


Figura 30: Espectro de EPR de AH 2000G/77 K (A) AHME-experimental (B) AHME-simulado (detalhe da constante superhiperfina do cobre com nitrogênio)

Apenas a amostra de AHME apresentou estrutura típica de interação super-hiperfina do íon Cu^{2+} com nitrogênios na região de campo alto (região perpendicular do espectro axial do Cu^{2+} com $A_{N_{\parallel}} 15,00 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), mais uma vez apontando a diferença da MO do solo sob esta floresta exótica.

Tabela 8: Parâmetros de EPR para complexos de cobre

Amostras	$g_{\parallel} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$A_{\parallel} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{\perp} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$A_{N_{\perp}} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
AHPD	2,2778	178,00	2,075	15,00
AHPC	2,2770	178,00	2,075	
AHMN	2,2770	178,00	2,075	
AHME	2,2770	178,00	2,075	
AHMP	2,2770	178,00	2,075	
AHPA	2,2778	178,00	2,075	
AHES	2,2770	178,00	2,080	

Os valores de A_{\parallel} e g_{\parallel} , (Tabela 8) são típicos de coordenação de íon Cu^{2+} com 4 oxigênios (GUIMARÃES *et al.*, 2000). Isto nos leva à hipótese de que a concentração de complexos Cu-4O seja mais abundante, sobressaindo desta forma a região de interação hiperfina destes complexos sobre os complexos de Cu-porfirina.

A concentração de RLO em SH, medida na forma de concentração de spins por grama, é um importante parâmetro que pode ser usado na estimativa do grau de humificação (JERZISKI *et al.*, 1998; MARTIN-NETO *et al.*, 1998). Provavelmente, o papel mais importante dos radicais livres orgânicos (RLO) são as reações de polimerização e despolimerização (SENESE, 1990).

Na Tabela 9, encontra-se os valores de g, largura de linha e a concentração de spin g^{-1} dos RLO das amostras de AH estudadas.

Para as amostras de AH estudadas nesta tese foram encontrados valores mais baixos que estes. O nº de spin g^{-1} das amostras de AH estudadas aumentou na seguinte ordem: AHPA > AHPD > AHPC > AHMP > AHES > AHMN > AHME.

O menor teor de RLO e, portanto, o menor grau de humificação, indica menor recalcitrância da MO no nível molecular (BAYER *et al.*, 2003).

Estes teores de spin g^{-1} de RLO das amostras aqui estudadas são conseqüências dos teores de íons paramagnéticos existentes em solos tropicais, principalmente Fe^{3+} e Cu^{2+} . Estes íons apresentam tendência (principalmente o Fe^{3+}) a formar complexos com estruturas de o-difenolatos da MO. Como os o-difenolatos são fontes de RLO do tipo o-semiquinona (Tabela 9) a complexação dos o-fenolatos com íons metálicos leva ao equilíbrio termodinâmico para o lado de menores teores RLO

Os valores de g de 2,0032 a 2,0035 g são típicos de radical livre próximo a heteroátomo em estruturas orgânicas, possivelmente de estruturas de *orto* e *para*-semiquinona. As larguras de linhas de 3,76 a 4,39 G confirmam essa suposição (SENESI, 1990, MAIA, 2002).

A largura de linha do RLO também fornece informações em relação à qualidade da MO, uma vez que a menor largura de linha indica avançado grau de humificação (BAYER *et al.*, 2003).

Tabela 9: Teores de RLO (spin g^{-1}) largura de linha(g) e (RLO)

Amostras	g (RLO)	Largura de linha ΔH (G)	Concentração de RLO Spin g^{-1}
AHPD	2,0033	3.96	$3,80 \times 10^{16}$
AHPC	2,0032	3.86	$4,86 \times 10^{16}$
AHMN	2,0034	4.39	$5,62 \times 10^{16}$
AHME	2,0034	3.76	$6,43 \times 10^{16}$
AHMP	2,0030	4.05	$5,50 \times 10^{16}$
AHPA	2,0033	4.15	$2,11 \times 10^{16}$
AHES	2,0035	4.15	$5,54 \times 10^{16}$

Os teores de radicais livres encontrados para AH de solo são relativamente altos, variam de 10^{17} a 10^{18} spins g^{-1} (SENESI, 1990).

O alto teor de carbono e, portanto, a alta concentração de radicais livres é característica de solos não degradados. O abaixamento de ambos, teor de carbono e a

concentração de radical semiquinona, manifestam a degradação de solo de clima temperado (JERZIESKI *et al*, 2002).

O menor teor de RLO é indicativo que a prática de cultivo do solo (PD E PC) promove alterações no solo provocando maior degradação quando comparados com solos de floresta nativa (MN).

As amostras de AHME e AHMN com tendência a maiores valores de teores spins g^{-1} , podem indicar maior grau de humificação, possivelmente em razão de pertencerem a solo com menor grau de degradação.

5.8. Variação de Potência

Desde que não haja a saturação do sinal de EPR, a intensidade deste é proporcional à raiz quadrada da potência de microondas aplicada. Então pode-se assim determinar facilmente a potência de saturação de um sinal adquirindo-se os espectros, em condições idênticas, porém variando-se a potência de microondas (GEHRING *et al.*, 1993).

Espécies com tempo de relaxação mais curto apresentam linhas mais largas (DRAGO, 1992) e há uma relação inversa entre o tempo de relaxação e a potência na qual ocorre a saturação do sinal (NOVOTNY, 1997; SENESI, 1990). Há 2 formas de saturação de potências de um sinal, homogênea (Figura 31), quando as linhas ressonam no mesmo campo magnético a curva de saturação cai para zero com o aumento da potência da microonda, não Homogênea (Figura 31), quando as linhas ressonam em campos próximos e a curva de saturação chega ao patamar constante com o aumento da potência.

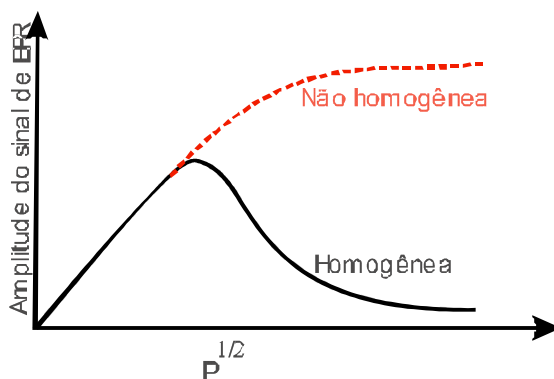


Figura 31: Gráfico da curva de saturação de potência do sinal de EPR

Na Figura 32 é mostrada as curvas de saturação de potência para amostras de AH. Para se obter a potência de saturação faz-se o gráfico de intensidade (I) versus $P^{1/2}$ e escolhe o valor de p quando a curva começar a perder a linearidade. (NOVOTNY, 2002). A saturação do sinal de RLO em potência menor indica tempo de relaxação maior e menor valor na largura de linhas (GALLI, 1996).

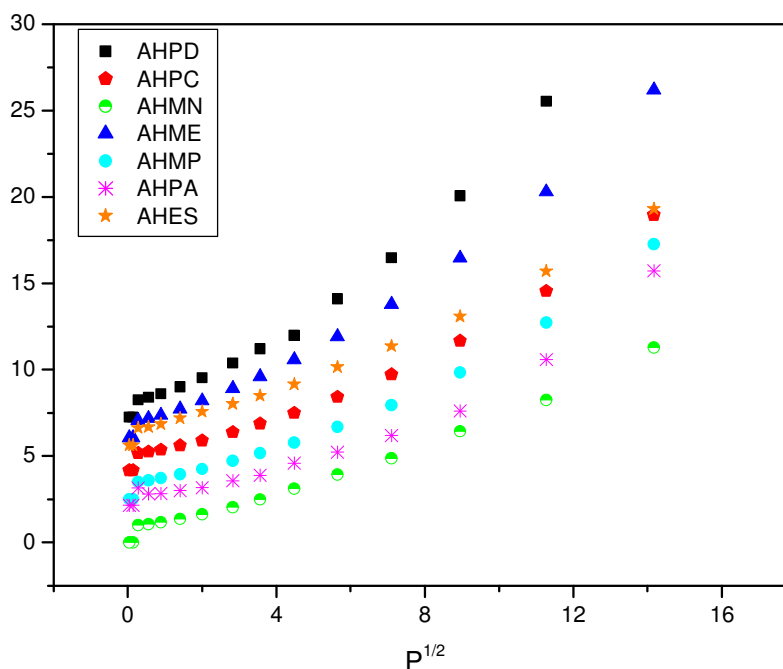


Figura 32: Curva completa de saturação de potência para amostras de AH (0,002 a 200 mw)

Como o tempo de relaxação T_1 , spin-rede depende da eficiência da dissipação térmica, quanto menor ele for maior será a estruturação dos blocos moleculares.

Dentre as sete amostras de AH estudadas, AHMN apresentou o menor tempo de relaxação (T_1) com o aumento da potência, pode se dizer que é mais estruturado, mais organizado. As amostras de AHPD e AHME apresentaram maior tempo de relaxação com o aumento da potência de saturação, possivelmente são formados por estruturas menos organizadas.

5.9. Manejo Adequado para o Sequestro de Carbono no Solo

Para compreender melhores as diferenças nas formas de manejos dos solos estudados, utilizou-se a análise de componentes principais (PCA), juntamente com os

dados obtidos através de DRUV-VIS, DRIFT e análise elementar realizadas nas amostras de AH.

A Figura 33 mostra as percentagens de variância das três PCs, em relação as variáveis IH, IC, AR, razão E_4/E_6 , razão H/C, razão N/C, razão O/C e nº de spin/g.

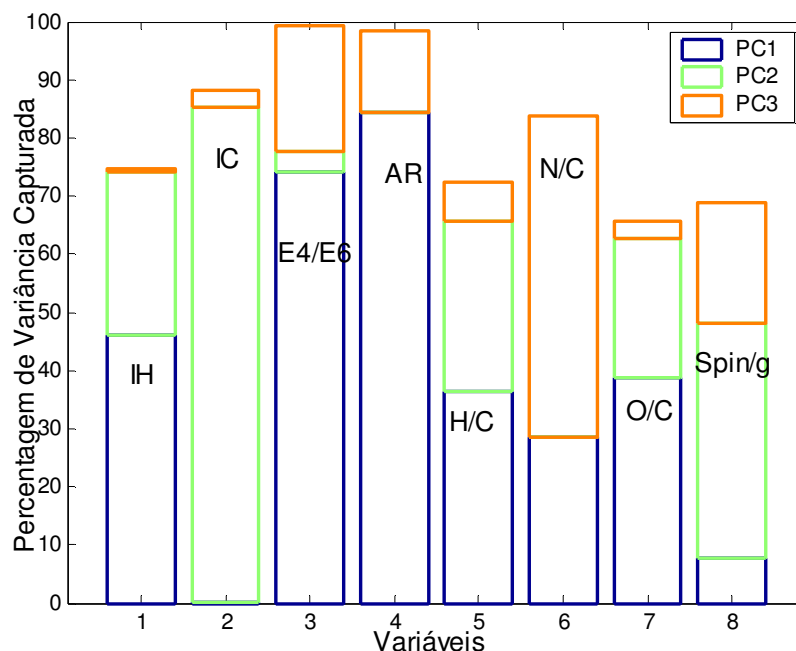


Figura 33: Percentagem de variância capturada para as oito variáveis analisadas

A PC1 capturou a maior variância para IH, E_4/E_6 , razão H/C e razão O/C e aromaticidade (AR). A PC2 capturou a maior variância para IC, H/C, nº spin/g. A PC3 capturou a maior variância para a razão N/C.

Para a PC1 responsável por 39,48 % da variância, as amostras AHPD e AHMN estão correlacionadas positivamente e apresentam os menores teores de aromaticidade e índice de hidrofobicidade.

Observa-se ainda que as amostras são separadas pelo tipo de manejo de solo com menor grau de degradação (AHPD e AHMN), das amostras pertencentes ao solo com maior grau de degradação (AHME, AHMP, AHPA, AHPC e AHES).

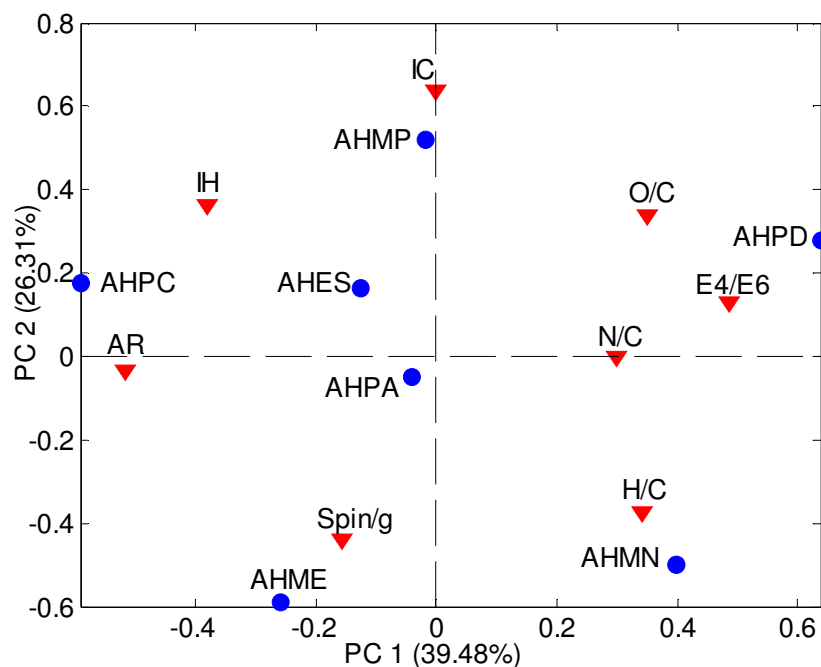


Figura 34: Gráfico dos componentes principais PC1 x PC2

A segunda componente principal (PC2), responsável por 26,31% da variância total dos dados agrupa as amostras AHME, AHPA e AHMN no quadrante negativo, junto com a razão H/C, aromaticidade e n° de spin/g. No quadrante positivo ficaram agrupadas as amostras AHPD, AHPC, AHES e AHMP, as variáveis que mais influenciaram esse agrupamento foram à razão E₄/E₆, N/C, O/C, IC e IH.

A terceira componente principal (PC3) (Figura 35) responsável por 15,63% da variância total dos dados agrupa as amostras AHES, (solo cultivado) AHME e AHMP (cobertura de florestas exóticas) no quadrante negativo. As variáveis responsáveis por esse agrupamento foram os teores de spin/g, razão E₄/E₆ e índice de condensação.

No quadrante positivo as variáveis que mais influenciaram foram, razões atômicas, H/C, N/C, O/C, teor de aromaticidade e índice de hidrofobicidade, que agruparam as amostras AHPD, AHMN, AHPA e AHPC.

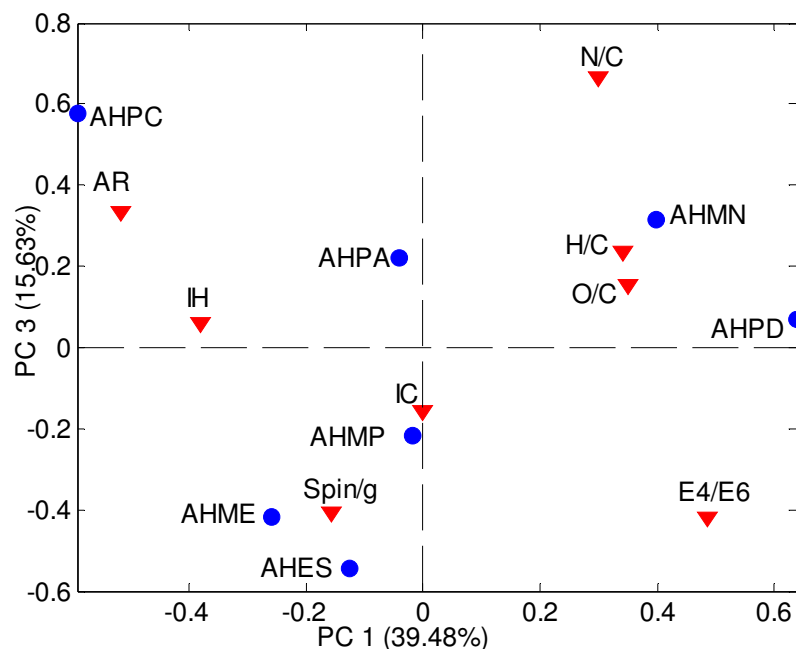


Figura 35: Gráfico dos componentes principais PC1 X PC3

5.10. Conclusão Parcial

As Figura 41 e Figura 42 mostram que em relação ao seqüestro de C nos solos estudados, o manejo que apresentou características como menor grau de degradação dentre os solos cultivados; foi SPD. Entre os solos não cultivados a mata nativa indicou menor grau de degradação e apresentou semelhança com o solo de plantio direto (SPD). Por outro lado, os solos com manejos de plantas exóticas (SMP e SME), pastagens (SPA), solo com adição de esterco suíno (SES) e solo sob o manejo de plantio convencional, (SPC) apresentam solos com maior grau de degradação.

Considerando que em solos cultivados ocorre desequilíbrio nas características físico-químicas, especialmente em solos arados, pela redução e acumulação de material fresco (palhada removida após a colheita), o sistema de manejo de plantio direto (PD), por não passar pelo revolvimento do solo, tem sua MO mais preservada.

Em relação aos AH originados das 7 (sete) amostras solos, pode-se concluir que, o sistema de plantio direto (PD) apresentou menor percentagem de C, possivelmente proveniente de MO mais jovem e com maiores teores de grupos ligantes oxigenados para estruturação com argilominerais e oxi-hidróxi-metálicos. Apresenta ainda menor

concentração de spin/g, menor grau de humificação e contém estruturas com menor grau de conjugação (maior razão E_4/E_6 e H/C).

O sistema de plantio convencional (PC) apresenta C orgânico mais recalcitrante, (tem maior percentagem de C), é mais humificado, (com a maior concentração de spin/g), com estruturas mais conjugadas (menor razão E_4/E_6), tem maior participação de estruturas hidrofóbicas (mais resistente ao ataque de microorganismos).

Em relação aos solos não cultivados, mata nativa (SMN), mata de *eucaliptus* (SME) e mata de *pinus* (SMP), verifica-se que mata nativa tem compostos menos humificados, como aminoácido e proteínas (maior razão N/C) e MO mais jovem (menor % de C), enquanto que a mata de *eucaliptus* tem MO mais recalcitrante (maior % de C), apresenta estruturas mais conjugadas (menor razão E_4/E_6) e mais humificado (mais teor de spin/g) e contém menos impurezas inorgânicas (menos teor de cinzas).

A mata de *pinus* apresenta resultados intermediários entre a mata nativa e mata de *eucaliptus*. Apresenta composto com estruturas pouca humificadas (menor H/C) e estruturas menos conjugadas (maior razão E_4/E_6). Enquanto que o solo de pastagem apresenta-se com estruturas menos humificadas (menor % de spin/g), o solo com adição de esterco suíno, apresentou resultados intermediários entre plantio direto e convencional.

Essas informações permitem sugerir que os microrganismos do solo estão evolutivamente adaptados à biomassa da mata nativa, mais ainda não à biomassa de matas exóticas como no caso de mata reflorestada com *eucaliptus* e *pinus*.

As amostras de huminas possuem altas concentrações da fração argilomineral como observado pelos difratogramas de raios-X e pelos espectros de DRIFT, e elevada razão E_4/E_6 sugerindo estruturas menos condensadas e/ou mais alifáticas. Podem indicar a interação com argilo-minerais como a caulinita ou óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Essas interações são importantes porque estabilizam esses materiais contra as reações de humificação.

CAPÍTULO II: ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO SOLO ATRAVÉS DE SENSORES DE SATÉLITES

A finalidade desse capítulo é estudar a relação entre dados físico-químicos, mineralógicos e espectrais de amostras de solos obtidos em laboratório, com os dados espectrais de satélite do sensor ETM⁺ (satélite LANDSAT-7) e dos sensores CCD e IRMSS (satélite CBERS 2) utilizando o método de Análise de Componentes Principais (PCA).

Para este estudo foram realizadas as seguintes análises, difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X (teores de Si, Al, Fe e Ti), DRUV-VIS, DRIFT e análises físico-químicas (teores de MO, de argila, areia e silte).

Na primeira parte do estudo foi realizada a avaliação do comportamento espectral do solo, utilizando um mesmo tipo de solo (latossolo) em diferentes sistemas de manejo. Para esse estudo foram usadas 7 (sete) amostras de solo (SPD, SPC, SMN, SME, SMP, SPA e SES) e os dados espectrais obtidos do sensor ETM⁺ do satélite Landsat-7.

Na segunda parte utilizou-se de diferentes amostras de solo com o mesmo sistema de manejo (plantio direto). Para esse estudo foram analisadas 10 (dez) amostras (1LVd, 2RU, 3NVd, 4LVd, 5LVd, 6NVd, 7LVd, 8LVd, 9RL e 10CX) e os dados espectrais obtidos dos sensores CD e IRMSS do satélite CBERS 2,

6. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

6.1. Interações da energia eletromagnética (radiação solar) com a atmosfera e com o solo

A radiação solar situa-se na faixa espectral que varia entre 200 nm e 1000 nm e 99% dela encontra-se na faixa entre 400 nm e 700 nm, que compreende a faixa do visível. A energia do sol atravessa a atmosfera, atingindo a superfície da Terra e parte desta energia retorna, sendo captada pelo sensor (VENTURI, 2005). Nessa trajetória a energia interage tanto com gases da atmosfera quanto com objetos e as feições naturais localizadas na superfície do terreno.

Ao atravessar a atmosfera, a energia pode ser absorvida ou espalhada pelos seus gases constituintes.

Absorção consiste da passagem de raios ultravioleta pela camada de ozônio: as moléculas de ozônio retêm parte de energia ultravioleta que atinge a camada superior da atmosfera e deixa passar outra parte, funcionando como um filtro (VENTURI, 2005).

O espalhamento caracteriza-se pela mudança de direção sofrida pelos raios solares ao atingirem moléculas dos gases. Nessa mudança de direção, há geração de um campo de luz difusa que se propaga em todas as direções (VENTURI, 2005).

Parte da energia eletromagnética proveniente do solo incide sobre objetos e feições naturais da superfície do terreno. A energia que incide sobre esses elementos da superfície sofre processos de absorção e reflexão e também pode sofrer processos de transmissão.

Após interação com objetos e feições da superfície do terreno a energia refletida ou emitida por eles pode ser registrada por um sistema sensor localizado remotamente. Essa informação pode ser demonstrada por um gráfico, em formato de curva, denominadas padrão da resposta espectral ou assinatura espectral.

Na curva representativa espectral da vegetação, observa-se absorção na faixa do visível no intervalo de 450 a 650 nm, devido a clorofila presente nas folhas. A curva espectral representativa de um solo exposto não mostra tanta variação quanto a vegetação. Os fatores que afetam a reflectância do solo são o teor de umidade, textura, o teor de matéria orgânica e a presença de óxidos de ferro. Solos com textura arenosa possuem reflectância maior na faixa do visível, enquanto que a presença de óxido de ferro diminui a reflectância nessa região espectral. (VENTURI, 2005).

De maneira geral, os solos possuem baixa reflectância na faixa do visível, aumentando gradativamente até o infravermelho médio.

A água apresenta alguma reflectância na faixa do visível e absorve praticamente toda a energia a partir do infravermelho próximo.

6.2. Evolução dos sistemas orbitais de satélites artificiais.

No final da década de 1950 e início da década de 1960, foram realizadas as primeiras experiências para a obtenção de imagens em nível orbital. Os programas espaciais Mercury, Gemini e Apollo forneceram as primeiras fotografias da Terra em nível orbital. Em 1960, foi lançado o satélite Tiros-1, o primeiro sistema orbital não tripulado de sensoriamento remoto que forneceu as primeiras imagens com base no

sistema de televisão, e as primeiras imagens na faixa do infravermelho próximo (VENTURI, 2005).

Com o sucesso das primeiras experiências, em 1967 iniciou-se o programa ERTS (Earth Resources Technology Satellites).

O grande avanço do sensoriamento remoto orbital ocorreu entre o final do século XX e início do século XXI, com o aparecimento dos sistemas destinados a fornecer imagens de alta resolução espacial. Dentre as suas características, as imagens mostram um enorme potencial para estudos de natureza urbana, além de fornecer dados para outras áreas do conhecimento (VENTURI, 2005).

Os sensores são aparelhos que servem para registrar a energia refletida ou emitida pelos elementos da superfície do terreno e transformá-la em dados que possam ser interpretados. Tais dados podem ser apresentados na forma de imagem, obtidos por sensores imageadores, ou na forma de gráficos ou números, obtidos por sensores não imageadores.

Os sensores imageadores foram projetados para fornecer como dado final a imagem da superfície da Terra ou cena de um conjunto de objetos (FIORIO, 2002; VENTURI, 2005). A resolução de um sensor refere-se à capacidade de distinguir objetos espacialmente muito próximos e com resposta espectral similares. A resolução espacial consiste na capacidade do sensor para distinguir objetos muito próximos no espaço, a resolução espectral refere-se à amplitude e a quantidade de faixas espectrais com, os quais o sensor opera.

6.3. Caracterização espectral dos solos

O monitoramento adequado do solo é o principal desafio enfrentado pelos cientistas da área. O solo exhibe contínuas variações no espaço e no tempo (DEMATTE *et al.*, 2004).

Ambos os processos naturais e antropogênicos, tais como o intemperismo a agricultura, práticas de pastagens e reflorestamento podem mudar as propriedades do solo em condições tais que o impacto ambiental passa a ser acumulativo (ROSSEL & MCBRATNEY, 1998).

A facilidade computacional e as emergências tecnológicas, tais como o sensoriamento remoto (SR) e sistemas de informações geográficas (SIG), podem ser usadas para o monitoramento dos solos (DEMATTE *et al.*, 2004).

O sensoriamento remoto estuda a intensidade da radiação eletromagnética emitida, refletida ou espalhada por um objeto à distância em comprimento de onda característico (FIORIO, 2002).

O sensoriamento remoto pode ser definido como a ciência de se obter informações sobre determinado alvo, através da análise de dados coletados por sensores, sem entrar em contato direto com o alvo em questão (LAMPARELLI, 2001).

A energia refletida ou emitida por um objeto pode ser captada por sensores que operam em intervalos específicos do espectro eletromagnético. A região do espectro eletromagnético mais utilizada em sensoriamento remoto está compreendida entre 300 nm e 15000 nm (BENDOR, 2002).

A energia refletida por uma área cultivada corresponde aos valores de reflectância das plantas e da superfície de fundo (solo). As folhas verdes e saudáveis possuem altos valores de reflectância (45 a 50 %) e baixos valores de absorvância (menos que 5 %) (LAMPARELLI, 2001).

Da mesma forma que a vegetação, a reflectância espectral do solo é influenciada por diversos fatores, entre eles, a umidade, o teor de matéria orgânica, a estrutura, a granulometria, o material de origem e o teor de ferro (FIORIO, 2002; DEMATTE *et al.*, 2004).

O sensoriamento remoto utiliza sensores a bordo de aeronaves ou satélites, equipamentos para transmissão, recepção, armazenamento e processamento de dados, com o objetivo de estudar o ambiente terrestre nos domínios espacial, temporal e físico, através do registro e da análise das interações entre a radiação eletromagnética e as substâncias componentes do planeta Terra (LAMPARELLI, 2001).

Um fator importante é a periodicidade das suas imagens, que permite monitorar situações mais rápidas como desmatamento, desertificação, inclusive com a possibilidade de prevenção de desastres naturais (LAMPARELLI, 2001; FIORIO, 2002).

A evolução do sensoriamento remoto através de sensores mais potentes, proporcionando imagens com resolução cada vez melhores, associados com a técnica de extração de informações oriundas do processamento de imagens, ampliou sua

aplicabilidade a diversas áreas do conhecimento: levantamento de recursos ambientais, análise ambiental, geologia, agricultura, engenharia florestal (BEN-DOR, 2002; DEMATTÊ *et al.*, 2004).

Nas últimas décadas técnicas que utilizam dados radiométricos têm se destacado no estudo da caracterização de solos, na aplicação da agricultura de precisão e no monitoramento do carbono global (ROSSEL & MCBRATNEY, 1998; MCKENZIE *et al.*, 2000). A assinatura espectral dos solos é definida por sua reflectância, em função do comprimento de onda da luz (BROWN, 2005).

Estudos usando sensoriamento remoto têm sido usados para investigar a relação entre o solo e suas características (BEN-DOR, 2002, DEMATTÊ *et al.*, 2004; BROWN, 2005).

A reflectância do solo é variável na região que vai de 400 – 700 nm do espectro (VIS) e 700- 2500 nm (NIR) do espectro. Estas faixas dos espectros são importantes porque diferentes solos absorvem e refletem a radiação eletromagnética nestas faixas em comprimentos de onda distintos, de acordo com a cobertura vegetal, características físico-químicas e mineralógicas (BROWN, 2005).

Dentre os sistemas de sensoriamento remoto orbital estudado nesta tese, destaca-se o programa sino-brasileiro que colocou em órbita o satélite CBERS-2 (*China-brazil Earth Resources Satellite*) e o satélite LANSAT-7 ETM⁺ (*Enhanced Thematic Mapper Plus*).

Para o estudo do comportamento espectral dos solos obtidos em laboratório e por satélite são utilizados os dados constantes do capítulo I (dados espectroscópicos, XRD e XRF). Já dados das análises físico-químicas são descritos abaixo e seguem a mesma metodologia para a primeira e segunda parte.

7. MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 Análises Químicas

A determinação da CTC e da MO para as amostras de solo foram realizadas no Laboratório da UTFPR-IAPAR, na Unidade de Pato Branco, de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1997).

7.1.1 Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC)

Uma importante característica do solo é a capacidade de troca de cátions, que representa a quantidade de íons positivos que podem ser retidos no solo por atração eletrostática (EMBRAPA, 1997). Os principais cátions trocáveis são; Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Al^{3+} .

A MO representa é responsável por cerca de 30% a 65% de CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC em solos arenosos e orgânicos.

Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , disponíveis para as plantas estão presentes na solução do solo e adsorvidos as cargas negativas de argila e MO. Ambos os cátions foram determinados por absorção atômica após extração com solução de KCl 1 mol L⁻¹. O potássio (K^+) no solos está na forma solúvel, trocável e não-trocável como componente dos minerais (feldspatos, micas e biotita). As formas solúvel e trocável foram extraídas com solução de *Mehlich-I* (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H_2SO_4 0,025 mol L⁻¹) e sua determinação foi feita em um fotômetro de chama.

O Al^{3+} inicialmente adsorvido às cargas negativas do solo é extraído com solução de KCl 1mo L⁻¹ permanecendo dissolvido na solução do solo. Após a extração é determinado quantitativamente por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹.

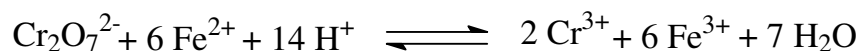
7.1.2 Determinação da MO pelo método Walkley-Black

A matéria orgânica é quantificada, determinando-se o carbono orgânico do solo por oxidação úmida, pelo método denominado de WALKLEY-BLACK (1934).

Baseia-se na oxidação da MOS por solução de dicromato de sódio, em meio fortemente ácido, e leitura colorimétrica da cor verde do íon Cr^{3+} decorrente da redução do Cr^{6+} pelo carbono orgânico Eq. 6



Na reação, considera-se o dicromato reduzido equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo. O excesso de dicromato é titulado com íons Fe^{2+} obtidos de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal Eq.7.



Eq.7

Como o método determina o teor de C orgânico, a conversão para MO é feita pelo fator de VAN BREMMELLEN (1949), 1,724, com base no pressuposto que a MOS contém 58% de C orgânico.

7.2 Análises Físicas

Em relação à análise granulométrica (argila, areia e silte) o tamanho das partículas tem influência direta nas propriedades físicas e químicas dos solos. Normalmente as partículas menores são mais ativas, como argila e silte (LEPSCH, 2002). A argila tem importante propriedade coloidal que é a afinidade pela água e por elementos químicos nela dissolvidos.

A análise física para determinação das frações do solo. As amostras foram secas ao ar, desagregadas manualmente e, em seguida, passadas em peneira de abertura de malha de aproximadamente 2 mm (9 mesh) para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A análise granulométrica foi realizada segundo os procedimentos convencionais de laboratórios do UTFPR/IAPAR e seguindo a sistemática elaborada pela EMBRAPA (1997).

7.3 Técnicas de Fluorescência de Raios-X (XRF) e Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de fluorescência de raios-X (XRF) e difração de raios-X (XRD) foram descritas no capítulo I.

CAPÍTULO II - 1ª PARTE

8 SATÉLITE-LANDSAT-7 ETM⁺

O satélite Landsat 7 foi desenvolvido pela NASA e lançado em 1999. Utiliza o sensor “Enhanced Thematic Mapper Plus” (ETM⁺), operando em 8 bandas espectrais, sendo uma infravermelha termal (banda 6), seis dentro da faixa do visível e do infravermelho próximo e médio, e a banda pancromática (PAN).

A banda pancromática atua na faixa espectral de 520 - 900 nm gerando imagem de boa resolução espacial (15 m) dos alvos de interesse tanto em área rural como urbana.

A Tabela 10 mostra o intervalo de comprimento de onda das bandas do LANDSAT-7 que foram utilizadas neste estudo e das respectivas regiões registradas no espectrômetro do laboratório.

Tabela 10: Faixas espectrais das bandas do sensor ETM do satélite LANDSAT-7, correspondentes a faixa espectral dos dados obtidos em laboratório

Bandas do Landsat-7		Espectros (laboratório)		Média para Bandas e espectros
Bandas	Intervalo (nm)	Espectros	Intervalo (nm)	
B1	450 – 520	E1	450 - 520	485
B2	520 – 600	E2	520 - 600	560
B3	630 – 690	E3	630 - 690	660
B4	760 – 900	E4	760 - 900	830
B5	1550 – 1750	E5	1550 - 1750	1650
B6	10400-12500	E6	10400-12500	11450
B7	2080 – 2350	E7	2080 - 2350	2215
PAN	520 – 900	PAN	520 - 900	710

O LANDSAT-7 ETM⁺, é utilizado em aplicações de interesse tais como; o acompanhamento do uso agrícola das terras, apoio ao monitoramento de áreas de preservação, inspeção e vigilância das linhas elétricas de altas tensões, reservas minerais e atividades de mineração, dinâmicas de urbanização, estimativa da biomassa, monitoramento do tipo de cobertura vegetal, observações de secas e inundações, desmatamentos e focos de incêndios, resposta espectral de estruturas químicas de solos.

A simulação dos dados do LANDSAT-7 ETM⁺ foi determinada pelo cálculo da moda dos valores de reflectância nos intervalos espectrais das bandas, ou seja, banda 1 (450-520), 2 (530-600), 3 (630-690), 4 (760-900), 5 (1550-1750), 7 (2.080-2350), possibilitando a comparação dos dados orbitais com os de laboratório. Moda corresponde ao valor da percentagem de reflectância que mais se repete no sítio de amostragem. A banda, pancromática (520-900 nm) e termal (10400-12500 nm), não foram utilizadas neste trabalho.

Na execução dos trabalhos cartográficos, utilizou-se o Sistema de Processamento de Informações Geocodificada (SPRING) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2005. As imagens usadas neste estudo foram cedidas pelo INPE, e foi utilizada cena órbita/ponto, 223/78, de 28 de maio de 2003.

Os dados coletados pelo sensor ETM⁺ utilizados neste estudo foram corrigidos da interferência atmosférica através do método de subtração DOS (dark object subtraction). A interferência atmosférica é estimada com base nos números digitais da imagem (CHAVES, 1998). Para calcular a interferência atmosférica utilizou-se histograma de sequência de números digitais da banda 1, até encontrar um nível onde houvesse realmente resposta espectral do alvo. A correção foi realizada através da planilha eletrônica, que emprega o método “DOS”, desenvolvida por CHAVES, 1998.

Após a correção as imagens do LANDSAT-7 (bandas 1, 2, 3, 4, 5 e 7) foram trabalhadas no software SPRING.

As respostas espectrais das imagens foram definidas a partir do ponto central de coleta, uma área quadrangular de 3 x 3 pixels, (resolução de 90 m, logo o sítio de amostragem foi constituído por 8100 m² (ANEXO I). Após se fazer a correção, as imagens das bandas tiveram suas respostas espectrais, extraídas para gerar dados estatísticos, nos quais se utilizou a moda dos valores digitais da área.

Na banda 4 foi realizada a correção NDVI (normalized difference vegetal index) para as amostras que apresentavam cobertura vegetal (SMN, SME, SMP, SPA), de acordo com a Eq. 8, onde IV (infravermelho) corresponde a banda 4 (760 – 900 nm) e VIS (visível) corresponde a banda 3 (630 – 690 nm).

$$NDVI = \frac{IV(B4) - Vis(B3)}{IV(B4) + Vis(B3)} \quad \text{Eq. 8}$$

8.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1.1 Análises Físico-Químicas

A Tabela 11 apresenta os dados físico-químicos das sete amostras de latossolo submetidas a diferentes manejos. Esses dados foram escolhidos em razão de apresentar grande interferência no comportamento espectral dos solos.

Em relação aos teores de MO encontrados para os solos estudados, os mesmos estão de acordo com os dados da literatura determinados para latossolos (SOUZA, 1995). Os valores

encontrados para CTC são relativamente baixos quando comparados com dados da literatura. A CTC menor que 13 é considerada baixa entre 13 e 24 média, e acima de 24 é considerada alta (SOUZA, 1995).

Os teores de argila, areia e silte encontrados para as amostras de latossolo estão em concordância com os valores encontrados na literatura (SOUZA, 1995).

Tabela 11: Dados das análises físico-químicas do latossolos sob diferentes sistema de manejos

VARIÁVEIS		AMOSTRAS						
		SPD	SPC	SMN	SME	SMP	SPA	SES
Químico	MO (%)	3,35	4,02	4,76	4,62	4,03	4,00	3,30
	CTC	10,24	10,15	11,6	12,99	14,93	9,89	17,95
Físico	Argila (%)	59,00	60,00	65,00	66,00	47,00	63,00	52,00
	Areia (%)	21,00	21,00	21,00	17,00	33,00	23,00	22,00
	Silte (%)	20,00	19,00	14,00	17,00	20,00	14,00	26,00
Fluorescência	Si (%)	13,73	13,86	14,19	14,10	14,54	14,67	15,00
	Al (%)	6,86	6,81	6,18	6,39	5,76	6,36	6,14
	Fe (%)	7,44	7,35	6,87	7,18	8,30	7,17	7,00
	Ti (%)	3,47	3,37	2,97	3,07	3,70	3,34	3,24

Legenda: MO – Matéria orgânica; CTC – Capacidade de troca de cátions.

Na consta os dados dos espectros, obtidos em laboratório (E1-E5 e E7) e os dados orbitais obtidos do sensor ETM⁺ do Landsat-7 (B1, B5 e B7).

Tabela 12: Dados espectrais de laboratório e orbital do latossolo submetidos a diferentes manejos

VARIÁVEIS		AMOSTRAS						
		SPD	SPC	SMN	SME	SMP	SPA	SES
Espectros	E1	19,00	18,00	12,00	18,00	20,00	17,00	24,00
	E2	29,00	27,00	19,00	26,00	29,00	24,00	30,000
	E3	84,00	85,00	63,00	82,00	85,00	81,00	76,0
	E4	95,00	96,00	74,00	102,00	106,00	100,00	94,00
	E5	50,60	49,40	37,50	39,30	53,70	47,00	38,70
	E7	49,40	51,3	37,6	40,8	54,80	48,80	41,10
ETM	B1	52.6	55.4	30.94	27.19	27.45	37.3	47.45
	B2	44	45.2	23.14	24.22	26.54	32.5	46.65
	B3	58.8	60.4	14.51	17.65	12.94	23.5	59.04
	B4	32.16	33.56	47.23	43.73	55.29	38.9	40.94
	B5	45.5	47.72	19.39	16.51	15.12	27.1	50.57
	B7	54.9	56	4.314	8.627	4.837	21.1	57.6

Os valores são dados pela moda da reflectância.

8.1.2 Comportamento espectral dos solos obtido pelo sensor ETM⁺ do Satélite Landsat-7

O comportamento espectral das bandas do Landsat-7 (Figura 36) segue a mesma tendência dos espectros obtidos em laboratório por DRUV-VIS (Figura 37).

Das amostras com cobertura vegetal a SMN apresenta a menor reflectância, enquanto que SMP e SME apresentam maiores intensidades de reflectância. Considerando que a absorção de luz é uma das funções da MOS, verifica-se que florestas exóticas não contribuíam com este benefício.

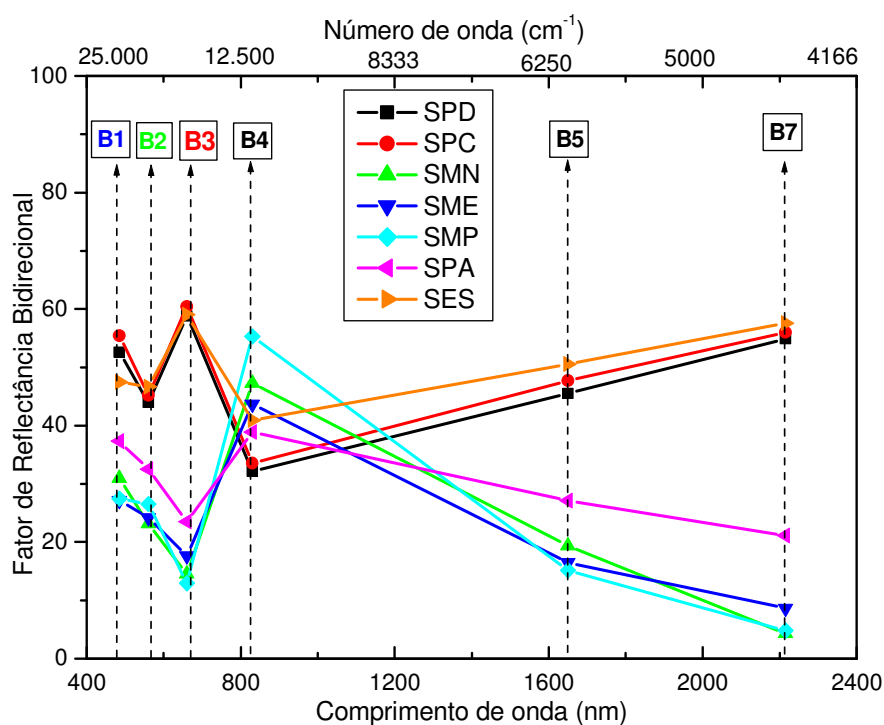


Figura 36: Espectro referentes às bandas (B1-B7) captada pelo sensor ETM⁺ LANDSAT-7

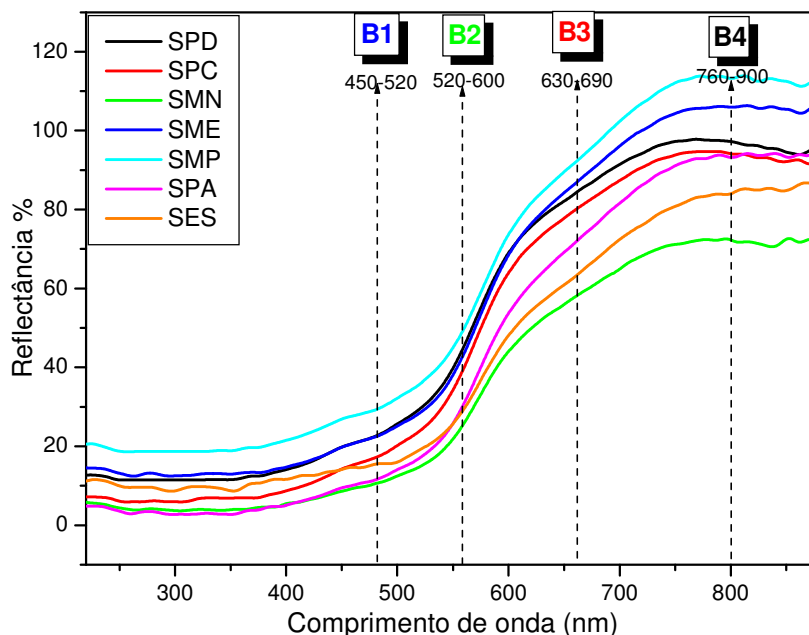


Figura 37: Espectro de DRUV-VIS de solo obtidos em laboratório correspondente as bandas do LANDSAT-7

O padrão das curvas espectrais obtidas pelos espectros DRS-UV-VIS em laboratório é influenciado pelas estruturas de óxidos de ferro, matéria orgânica, umidade e tamanhos de partículas das amostras.

No intervalo do visível ao infravermelho próximo (400 a 1100 nm), a reflectância do solo é determinada, essencialmente, pela presença ou ausência de metais de transição, que devido ao desemparelhamento dos elétrons de seus orbitais $3d$, facilita a excitação de dos níveis de energia dos átomos (MENESES *et al.*, 2001; DALMOLIN *et al.*, 2005).

Na região do UV estão as menores percentagens de reflectâncias dos espectros. Isto se deve as bandas de transferências de carga ligante metal (LMCT), $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, que normalmente ocorrem na faixa de 220 a 270 nm. Estas absorções estendem-se até a região do visível (450 nm). Em cerca de 530 nm há decréscimo da reflectância devido a dupla transição, d-d, $2\ ^6A_1 \rightarrow 2\ ^4T_1\ (^4G)$ e em 650 nm a banda é atribuída a transição única, d-d, $^6A_1 \rightarrow ^4T_1\ (^4G)$. Estas transições, d-d, são intensificadas pelo acoplamento magnético de íons Fe^{3+} - Fe^{3+} adjacentes (Figura 38) em estruturas de hematita e goetita. As cores vermelho-amarelada dos oxissolos são devidas, na realidade, a essas transições, d-d, e não as transições, LMCT, conforme se afirmava antes (SHERMAN & WAITE, 1985).

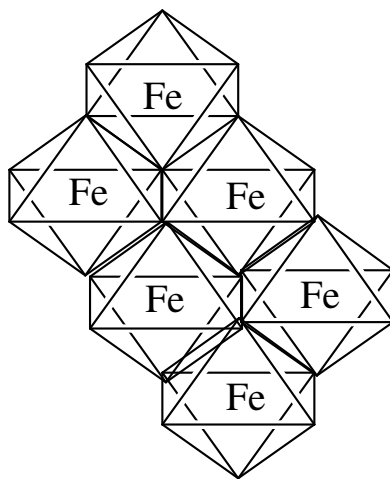


Figura 38: Acoplamento de íons Fe^{3+} sugerido pela transição de campo ligante

A diferença de intensidade dos espectros pode ser consequência dos tipos de MO de cada uma das amostras. Técnicas espectroscópicas no infravermelho são altamente sensíveis para ambas às fases orgânicas e inorgânicas do solo, fazendo o seu uso na agricultura e na ciência ambiental particularmente importante (ROSSEL, 2005).

A Figura 39 mostra as bandas do sensor ETM⁺ do satélite Landsat, correspondente a região do infravermelho próximo (B5 e B7).

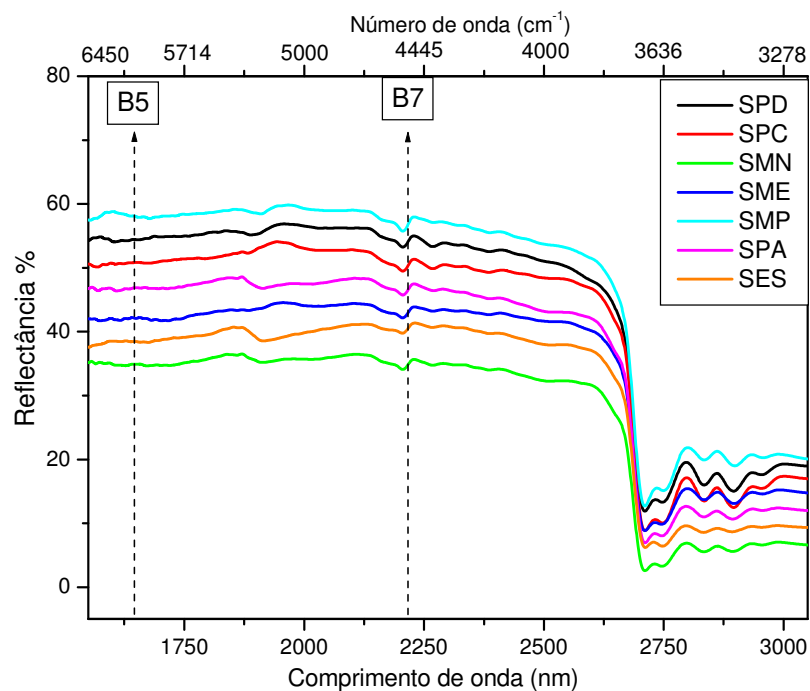


Figura 39: Espectro de DRIFT de solo obtidos em laboratório correspondente as bandas do LANDSAT-7

Nos comprimentos de onda de 1400 e 2900 nm, (Figura 39), ocorrem, bandas de absorção devido à vibrações moleculares dos grupos OH e Al-OH presentes nos minerais (DALMOLIN *et al.*, 2005). As bandas em 1400 e 1900 nm são atribuídas à vibração molecular dos grupos OH da água adsorvida aos argilominerais (HUNT, 1980; DALMOLIN *et al.*, 2005).

Os espectros de DRIFT (Figura 39) são caracterizados por bandas de absorção em 1.900 nm (5260 cm^{-1}), atribuída à vibração das moléculas de água intercalada ($\nu + \delta$ O-H) na estrutura cristalina dos minerais de argila. Em 2200 nm (4545 cm^{-1}) (banda 7 do Landsat) é atribuída a banda de combinação do estiramento de Si-O + O-H de grupos AlO-H e a banda em 2270 nm (4405 cm^{-1}), ν Si-O + ν AlO-H de atribuída a gibsita (banda 7 do Landsat) (DEMATTE, 2004; MENESES *et al.*, 2001; DALMOLIN *et al.*, 2005).

8.1.3 Análise de componentes principais com os dados de laboratório e do Landsat

Para correlacionar os dados físico-químicos e espectrais de laboratório, com os dados espectrais do sensor ETM do satélite Landsat, foi utilizado o método de análise das componentes principais (PCA) do aplicativo Matlab 6.5 (MATHWORKS, 2006). Para o método PCA foram selecionadas as faixas de cada espectro das 7 (sete) amostras, nas regiões do VIS e NIR (Tabela 12) correspondentes as bandas do satélite e os dados físico-químicos (Tabela 11)

Os dados introduzidos no software compõem uma matriz, com 7(sete) amostras por 21 variáveis. O tratamento dos dados revelou 6 CPs (Tabela 13) totalizando 100% da variância acumulada. Deste conjunto foram separadas 3 CPs, que representam 88,51 % da variância, para avaliação do conjunto de dados.

Tabela 13: Componentes principais (PC) e as percentagens de participação na avaliação dos dados

CP	% Variância capturada PC	% da variância acumulada
1	42,11	42,11
2	30,40	72,51
3	17,80	90,31
4	5,96	96,27
5	2,95	99,22
6	0,78	100,00

A Figura 40 mostra a percentagem de variância das três componentes principais, em relação as variáveis (bandas, espectros, MO, CTC, argila, areia, silte, Si, Al, Fe, Ti).

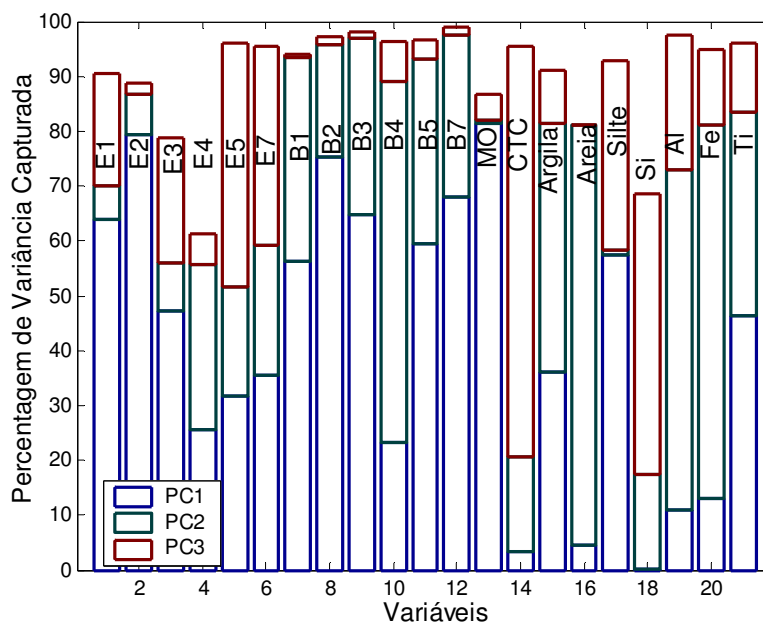


Figura 40: Percentagem de variância capturada para 21 variáveis analisadas pela PCA

A PC1 capturou a maior variância para todos os espectros (E1, E2, E3, E7), para todas as bandas (B1 B2, B3, B5 e B7) e para os teores de MO, silte. A PC2 capturou a maior variância para os teores argila, areia, Al, Fe e Ti e para a banda (B4). A PC3 capturou a maior variância para a CTC, Si e o espectro (E5). A Figura 41 mostra o cruzamento da PC1 (42,11%) versus a PC2 (30,40%).

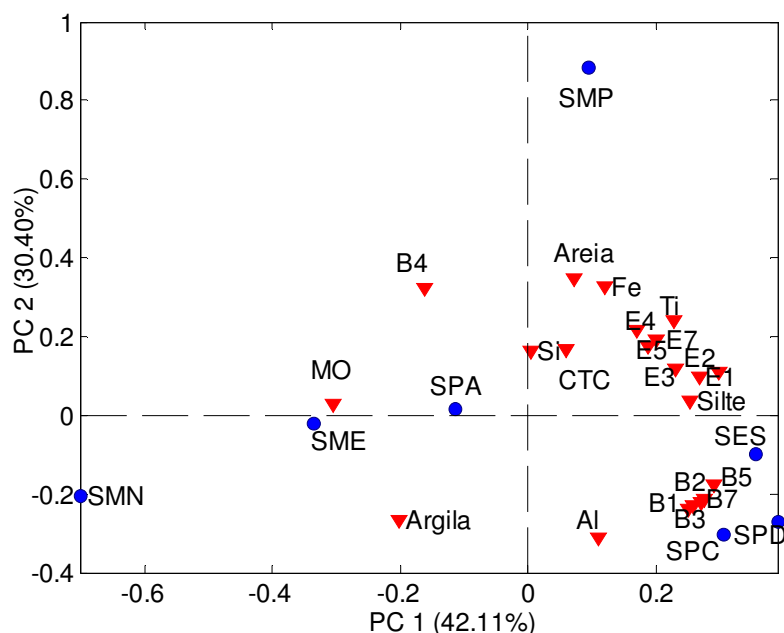


Figura 41: Gráfico das componentes principais PC1 x PC2

Na primeira componente principal (PC1) responsável por 42,11 % da variância dos dados, observa-se que as amostras são separadas pelo tipo de manejo. Os solos cultivados (SES, SPD, e SPC), estão separados das amostras de solos não cultivados (SMN, SME e SPA). As variáveis responsáveis por essa separação foram os espectros, as bandas, os teores de silte, areia, CTC, Si, Al, Ti e Fe, para as amostras de solos cultivados, e para os solos não cultivados os teores de MO, argila e a banda (B4).

Amostra SMP apresentou comportamento bastante diverso da amostra SMN na PC1, possivelmente em razão de apresentar a maior reflectância dentre todas as amostras e conter o menor e o maior teor de argila e areia respectivamente.

A segunda componente principal (PC2) (Figura 41), responsável por 30,40% da variância total dos dados agrupa a amostra SMN, SME, SPD e SPC no quadrante negativo juntamente com as bandas (B1, B2, B3, B5 e B7), teor de MO, argila, Al. Mais uma vez espectros e bandas do satélite LANDSAT correspondentes atuam de forma análoga.

No quadrante positivo ficaram as amostras SMP e SPA, com as variáveis, silte, areia, Si, Al, Fe, a banda (B4) e os espectros.

O fato de espectros e bandas atuarem de forma muito semelhante na diferenciação das amostras é um fator de validação das bandas do satélite LANDSAT.

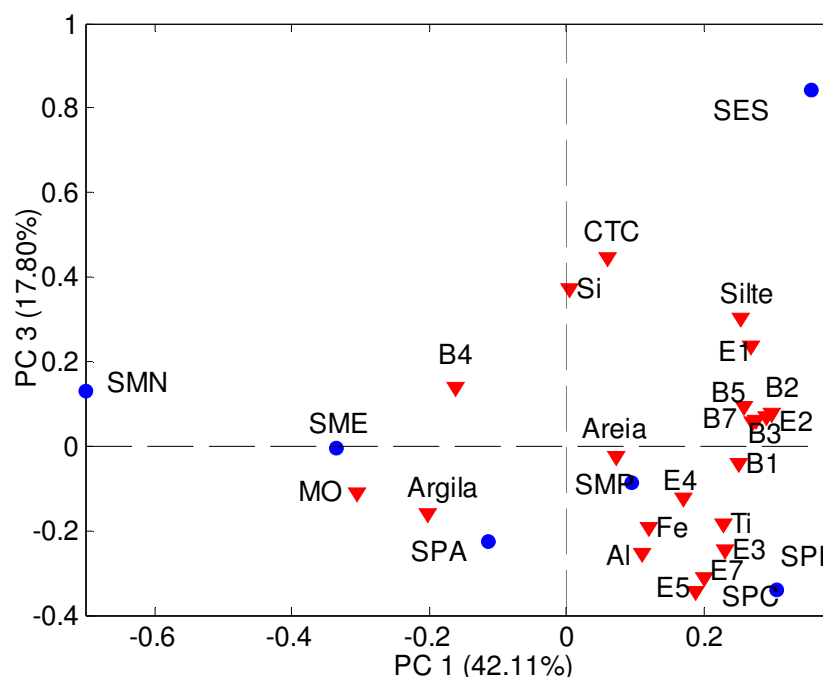


Figura 42: Gráfico das componentes principais PC1 x PC3

A terceira componente principal (PC3) (Figura 42) responsável por 17,80% da variância, total dos dados agrupa no quadrante negativo as amostras de solo cultivado (SPA, SPC, SPD) e SMP, que está com cobertura vegetal. Isto mostra que a aplicação da (Eq 4) utilizada para descontar o índice de vegetação na banda 4 foi razoavelmente eficiente. No quadrante positivo encontram-se as amostras SMN (menor reflectância), SME (maior reflectância) e SES. As variáveis que se correlacionam são os espectros (E1 e E2) e as bandas (B2 a B7), o teor de silte, Si, e a CTC.

A Figura 43 ilustra o comportamento dos espectros de DRUV-VIS de solo obtidos em laboratório, e a Figura 44, os espectros das bandas de satélite, após, realizar a análise de componentes principais (PCA)

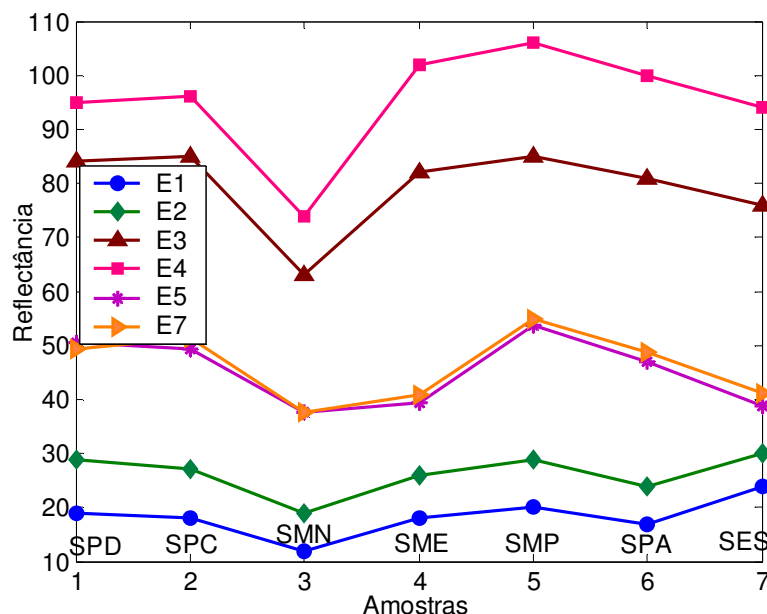


Figura 43: Resposta espectral do solo obtida em laboratório

Analisando o comportamento espectral dos dados de laboratório Figura 43 observa-se que a amostra de SMN, obteve menor reflectância nos espectros E3 (630 – 690 nm) e E4 (760 – 900 nm), em razão de possuir o maior teor de MO, visto que esta variável tem grande influência na resposta espectral dos solos. As amostras SMP e SME com as maiores reflectâncias em E3 e E4, possivelmente em razão de conter maior teor de areia, o que eleva a reflectância ou por produzirem MO de mais difícil decomposição.

Os espectros E1 (450 – 520 nm) e E2 (520 – 600 nm) apresentam as menores reflectância em todas as amostras analisadas, em razão das elevadas absorções que apresentam na região do espectro eletromagnético devido às transições LMTC e d-d de óxidos de Fe^{3+} . Como observado na Figura 39, os espectros na região do infravermelho próximo E5 (1550 – 1750 nm) e E7 (2080 – 2350 nm) apresentam reflectâncias relativamente baixas para todas as amostras analisadas.

A Figura 44 mostra os espectros das bandas obtidos a partir dos dados coletados do sensor ETM⁺ do satélite Landsat.

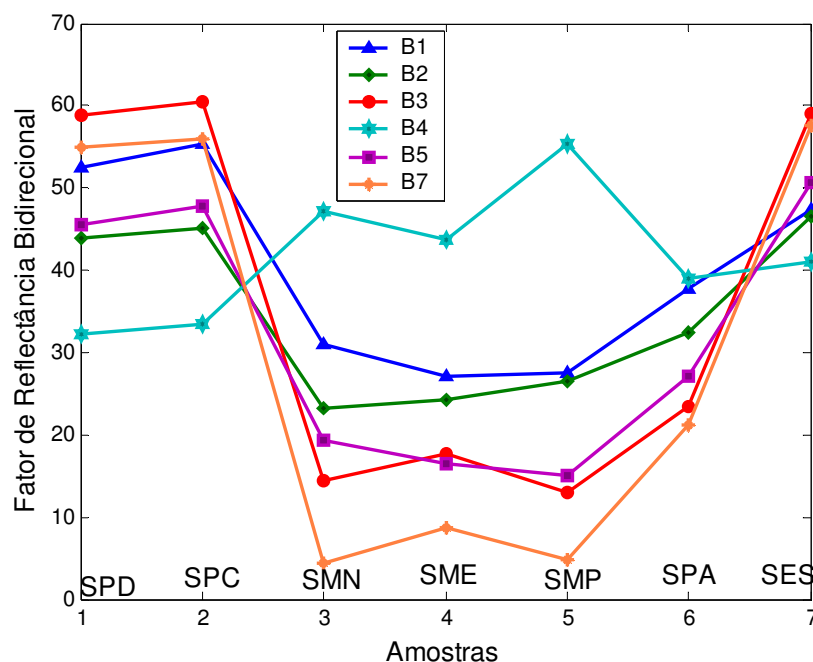


Figura 44: Resposta espectral das bandas do sensor ETM do satélite LANDSAT-7

Analisando o comportamento espectral dos dados obtidos do sensor ETM⁺ de Figura 44 observa-se que a amostra SMP apresenta maior reflectância na banda B4 (760–900 nm), possivelmente em razão de conter o maior teor de areia, o que eleva a reflectância ou por produzirem MO de mais difícil decomposição. Os solos cultivados (SPD, SPC) apresentam menor reflectância na banda B4, com comparados com solo de mata.

A banda B3 (630-690 nm) apresenta grande absorção da vegetação, portanto baixa reflectância, como observado no espectro (Figura 44).

As bandas B5 (1550-1750 nm) e B7 (2080-2350 nm) apresentam reflectância mais baixa, para os solos de mata, devido à absorção de moléculas de água.

8.1.4 Conclusões Parciais

A aplicação da análise de componentes principais (PCA) possibilitou correlacionar positivamente os dados de laboratório com os obtidos do sensor ETM⁺ do satélite LANDSAT-7. Assim, na PC1 (42 %), as bandas e regiões espectrais correspondentes ficaram posicionadas todas no quadrante positivo. Chama a atenção, de modo especial, a separação

acentuada entre as amostras SMP e SMN. A amostra SME ficou em posição intermediária. Pelos dados da PC1 e PC2 (30 %), as amostras SPA, SPD e SPC são similares. A amostra SES encontra-se em posição diferenciada das demais amostras estudadas.

A amostra de SMN se posicionou mais a esquerda, próximo do teor de MO, indicando que essa variável teve maior influência para esse manejo, caracterizando a condição natural do solo, sem interferência antrópica.

As características químicas dos solos em estudo permitem inferir as limitações provocadas pelos diferentes tipos de uso e manejo, como no caso de solos com cobertura vegetal. Existem também os interferentes próprios dos solos como, teores de MO, óxidos de ferro, que diminuem as percentagens de reflectância, enquanto que solos arenosos têm estes parâmetros aumentados. O dado mais importante desse trabalho refere-se a verificação que quando faz-se reflorestamentos com espécies exóticas estamos provocando a formação de MO no solo diferenciada para pior (menor capacidade de absorção de luz solar) do que faz a floresta nativa.

Pelos dados de DRIFT de solos e huminas aqui estudados verificou-se, claramente, pela primeira vez segundo o nosso conhecimento, a importância da SH, AH e AF, na retenção de água.

Confirmou-se, também, pelos espectros de laboratório, que as mais intensas absorções de luz, no espectro visível, relativas aos óxidos de ferro trivalentes, são conseqüências das transições de campo ligante, d-d, permitidas pelas interações magnéticas, Fe(III) – Fe(III), e não conseqüências das bandas de transferências de cargas, ligante → metal, LMCT, como seria óbvio, a primeira vista. Assim, ao se analisar as bandas do LANDSAT-ETM⁺, para solos tropicais, isto deve ser considerado.

CAPÍTULO II – 2ª PARTE

9 SATÉLITE - CBERS-2

O CBERS-2 (*China brazil Earth Resource Satellite*) foi lançado em 21 de outubro de 2003.

O satélite CBERS-2 é composto de dois módulos que acomodam os sistemas ópticos: CCD (câmera imageadora de alta resolução), o sensor IRMSS (imageador por varredura de média resolução) e AWF (imageador de amplo campo de visada) usadas para observação da Terra (VENTURI, 2005)

O satélite obtém a cobertura total da Terra em 26 dias. Esse é o tempo necessário para se ter imagens de todo o globo terrestre com suas câmeras CCD e IRMSS. É equipado com câmeras para observações ópticas de todo o globo terrestre, além de um sistema de coletas ambientais. São sistemas únicos devido ao uso de câmeras que combinam características especiais para resolver a grande variedade de escalas temporais e espaciais típicas de nosso ecossistema.

A câmera CCD fornece imagens de uma faixa de 113 km de largura, com resolução de 20 m. Opera em 5 faixas espectrais incluindo, faixa pancromática (510-730 nm), azul (450-520 nm), verde (520-590 nm), vermelho (630-690 nm) e infravermelho (770-890 nm).

A câmera de varredura IRMSS tem 4 faixas espectrais e estende o espectro de observação do CBERS-2 até o infravermelho termal (10400-12500 nm), pancromática (500-1100 nm), infravermelho próximo (1550-1750 nm), infravermelho médio (2080-2350 nm). O IRMSS produz imagens de uma faixa de 120 km de largura com resolução de 80 m (160 m no canal termal). Em 26 dias obtém-se cobertura completa da Terra que pode ser correlacionada com a obtida através da câmera do CCD.

A câmera CCD tem algumas aplicações potenciais como; identificação de áreas de florestas, identificação de campos agrícolas, identificação de anomalias antrópicas, identificação de limites continente-água, apoio e levantamento de solos e geração de material de apoio a atividades em meio ambiente. Na constam os intervalos em comprimento de onda (nm) do espectro eletromagnético na região do visível e do

infravermelho referentes aos espectros obtidos em laboratório e a respectivas bandas obtidas do satélite CBERS-2.

Tabela 14: Faixas espectrais das bandas dos sensores CCD e IRMSS correspondentes aos espectros de obtidos em laboratório

Bandas do CBERS 2		Espectros - laboratório		
Bandas	Intervalo (nm)	Espectros	Intervalo (nm)	Média
B1	450 – 520	E1	450 - 520	485
B2	520 – 590	E2	520 - 590	555
B3	630 – 690	E3	630 - 690	660
B4	770 – 890	E4	770 - 850	830
B5	510 – 730	E5	510 - 730	620
B6	500 – 1100	E6	500 - 1100	800*
B7	1550 – 1750	E7	1550 - 1750	1650**
B8	2080 – 2350	E8	2080 - 2350	2215

Bandas B1-B5 (sensor CCD) bandas B6-B8 (sensor IRMSS)

* O espectro obtido em laboratório abrange a região de 190 a 900 nm.

** O espectro obtido em laboratório (DRIFT) abrange a região de 25000 a 1538 nm (400 cm^{-1} a 6500 cm^{-1})

9.1 Caracterização dos sítios de amostragem sob manejo de plantio direto.

Foram identificados 10 (dez) sítios de amostras com dimensão de 8 x 8 pixels do sensor CCD – Banda 1 a 5 (resolução espacial de 20 m por pixel) ou 160 x 160 m, perfazendo $25.600,00\text{ m}^2$ para cada sítio, sob diferentes condições de relevo e tipos de solos.

Para os dados do sensor IRMSS, referentes às bandas 1 e 2, as amostras coletadas foram de uma área de 2 x 2 pixel ou $160\text{ m} \times 160\text{ m} = 25.600,00\text{ m}^2$, e para a banda 3 a área de 1 pixel ($1\text{ pixel} = 160\text{ m} \times 160\text{ m} = 25.600,00\text{ m}^2$).

Os dez sítios de amostragem foram georreferenciados e, em cada um deles, foram coletadas aleatoriamente 10 amostras de solo, numa profundidade de 0 a 20 cm.

As 10 amostras de cada sítio foram agrupadas em uma única amostra para que representasse a média dos solos do sítio.

Tabela 15: Identificação das amostras de solo

Amostras	Identificação da amostra	Descrição do tipo de solo
1	1LVd	Latossolo Vermelho distrófico
2	2RU	Neossolo Flúvico
3	3NVd	Nitossolo Vermelho distrófico
4	4LVd	Latossolo Vermelho distrófico
5	5LVd	Latossolo Vermelho distrófico
6	6NVd	Nitossolo Vermelho distrófico
7	7LVd	Latossolo Vermelho distrófico
8	8LVd	Latossolo Vermelho distrófico
9	9RL	Neossolo litólico
10	10CX	Cambissolo Háplico

A seguir são definidas as características de cada solo coletado na bacia do rio Passo da Pedra de acordo com a classificação da EMBRAPA, 1999.

NVd (Nitossolo Vermelho distrófico) solo constituído por material mineral, com argila de baixa atividade e com baixa saturação de bases. **LVd** (Latossolo Vermelho distrófico) solo constituído por material mineral, com baixa saturação de bases. **RL** (Neossolo litólico) solo com $\pm 90 \%$ de sua massa constituída por fragmentos de rocha. **RU** (Neossolo flúvico) este solo localiza-se em área plana, próxima ao curso do rio Passo da Pedra, e encontra-se soterrado por material erodido das áreas próximas. **CX** (Cambissolo háplico) agrupamento de solos pouco desenvolvidos. O processo pedogenético é pouco avançado, aspecto evidenciado pelo desenvolvimento da estrutura do solo, ausência, ou quase ausência, da estrutura da rocha.

9.2 Caracterização espectral das amostras de Solos e dos sítios de amostragem

Para a caracterização espectral dos sítios de amostragem através de imagens dos sensores CCD e IRMSS, o primeiro passo foi selecionar a imagem mais adequada da cena 160/129, para avaliar o comportamento espectral das amostras de solo.

Para o sensor CCD as amostras foram coletadas em 03/08/2005, porque nesse dia os dados proporcionavam melhor resposta espectral do solo. Para o sensor IRMSS (Bandas 1, 2 e 3), o melhor conjunto de imagens da cena 160/129, foi a do dia 26/03/2005.

Utilizando o aplicativo SPRING 4.2; Sistema de Processamento de Informações

Georreferenciadas (INPE, 2005), foi criado um banco de dados para as amostras coletadas na bacia do rio Passo da Pedra, no sistema de coordenadas UTM e Datum SAD-69, para receber as imagens dos dois sensores.

Para a correção de efeitos atmosféricos, usou-se o Programa SCORADIS; Sistema de Correção Radiométrica de Imagens de Satélite (ZULLO Jr., 2006), que é um aplicativo desenvolvido pelo Centro de Estudos Meteorológicos e Climáticos Aplicados à Agricultura, da Universidade Estadual de Campinas (CEPAGRI/UNICAMP).

Este programa tem como objetivo aplicar o modelo 5S (Simulation du Signal Satellitaire dans le Spectre Solaire) de correção atmosférica (ZULLO Jr. *et al.*, 2006). O sistema (SCORADIS) foi adaptado para processamento dos dados dos sensores CCD e IRMSS, incluindo a conversão dos valores de nível digital (ND) das imagens em valores de Fator de Reflectância Bidirecional (FRB) aparente e de superfície. Os parâmetros atmosféricos usados no SCORADIS para correção dos efeitos atmosféricos são: modelo atmosférico – tropical; modelo de aerossol – continental; concentração dos aerossóis - a partir de visibilidade (50 km).

Após a Correção dos efeitos atmosféricos, as imagens foram reincorporadas ao banco de dados e, sem qualquer outro tratamento, captou-se os dados de reflectância de cada um dos sensores (CCD e IRMSS). Tais dados representam a moda da intensidade de reflectância dos sítios amostrais. Esses dados foram inseridos junto com outras variáveis no aplicativo MATLAB 6.5 para realizar a análise das componentes principais (PCA).

Para o método PCA foram selecionadas as faixas de cada espectro e das respectivas bandas do satélite, para as 10 amostras, nas regiões do visível (VIS) do infravermelho próximo (NIR) () e os dados físico-químicos (Tabela 16). Esses valores foram utilizados para o cálculo de uma matriz de correlações.

9.3 Resultados e Discussão

9.3.1 Análises Físico-Químicas

Na Tabela 16 são apresentados os dados físico-químicos das dez amostras de solo.

Tabela 16: Dados físico-químicos de diferentes solos submetidos ao mesmo manejo

VARIÁVEIS		AMOSTRAS									
		1 LVd	2 RU	3 NVd	4 LVd	5 LVd	6 NVd	7 LVd	8 LVd	9 RL	10 CX
Químico	MO (%)	4,02	4,69	4,02	8,04	4,02	4,69	3,35	3,35	6,70	5,36
	CTC	15,60	15,20	15,30	21,80	15,40	15,50	12,90	13,40	17,80	16,60
Físico	Argila (%)	32,00	38,00	29,00	32,00	39,00	47,00	55,00	59,00	22,00	29,00
	Areia (%)	27,00	23,00	19,00	24,00	21,00	14,00	17,00	11,00	32,00	21,00
	Silte (%)	41,00	39,00	52,00	44,00	40,00	39,00	28,00	30,00	46,00	50,00
Fluorescência	SiO ₂ (%)	29,60	33,10	34,00	30,70	31,60	31,70	28,90	31,00	29,20	26,80
	Al ₂ O ₃ (%)	21,90	21,30	22,70	21,70	24,00	24,90	24,00	25,60	21,60	25,80
	Fe ₂ O ₃ (%)	18,90	18,30	18,70	17,90	18,90	16,90	21,60	18,00	21,80	19,70
	TiO ₂ (%)	4,80	5,90	6,50	4,90	5,70	4,70	5,10	4,60	6,30	5,40

MO: Matéria orgânica; CTC: Capacidade de troca de cátions.

Na Tabela 17 são apresentados os dados dos espectros obtidos em laboratório e os dados das bandas obtidas do sensor CCD e IRMSS do satélite CBERS-2.

Tabela 17: Dados espectrais de laboratório e orbital de diferentes solos submetidos ao mesmo manejo

VARIÁVEIS		AMOSTRAS									
		1 LVd	2 RU	3 NVd	4 LVd	5 LVd	6 NVd	7 LVd	8 LVd	9 RL	10 CX
Espectros	E1	15,00	17,00	16,00	13,00	15,00	13,00	9,00	8,00	12,00	7,00
	E2	21,00	25,00	24,00	20,00	22,00	18,00	12,00	11,00	19,00	11,00
	E3	72,00	60,00	78,00	46,00	61,00	55,00	39,00	34,00	56,00	34,00
	E4	89,00	86,00	95,00	70,00	81,00	69,00	45,00	45,00	69,00	41,00
	E5	54,70	52,60	59,60	39,30	51,90	42,40	29,20	27,80	42,00	25,80
	E6	68,50	66,10	74,00	52,50	64,00	53,80	37,50	36,20	53,20	32,70
	E7	40,00	46,00	41,00	34,00	38,00	31,00	37,00	40,00	30,00	34,00
	E8	41,00	48,00	43,00	32,00	38,00	32,00	37,00	41,00	30,00	34,00
CCD	B1	15,00	6,00	7,00	7,00	8,10	12,50	10,00	14,00	9,00	9,00
	B2	20,00	11,00	12,10	12,00	15,00	16,60	17,00	21,00	14,00	14,00
	B3	30,00	19,50	18,00	17,50	22,00	27,00	26,00	32,00	19,00	19,00
	B4	38,82	30,37	27,90	26,43	31,75	35,68	33,22	42,44	30,78	30,99
	B5	25,00	20,00	17,00	16,00	20,00	23,00	23,00	23,00	18,00	18,00
IR-MSS	B6	56,00	51,00	50,00	45,00	43,00	51,00	58,00	47,00	52,00	48,00
	B7	93,50	55,00	79,00	70,00	60,00	88,00	92,00	77,00	74,50	75,00
	B8	48,00	26,00	47,00	44,00	41,00	47,00	62,00	45,00	46,00	47,00

Foi utilizada a média das intensidades de reflectância para os sensores CCD, IRMSS e para os espectros E5 e E6. Os demais espectros (E1 – E4, E7 e E8) e bandas dos sensores CCD (B1 – B5) e IRMSS (B6 – B8) são representados pela moda dos valores de reflectância.

9.3.2 Difratomogramas de Raios-X das amostras de solo

Os difratogramas de raios-X para as 10 (dez) amostras de solos são mostrados na Figura 45.

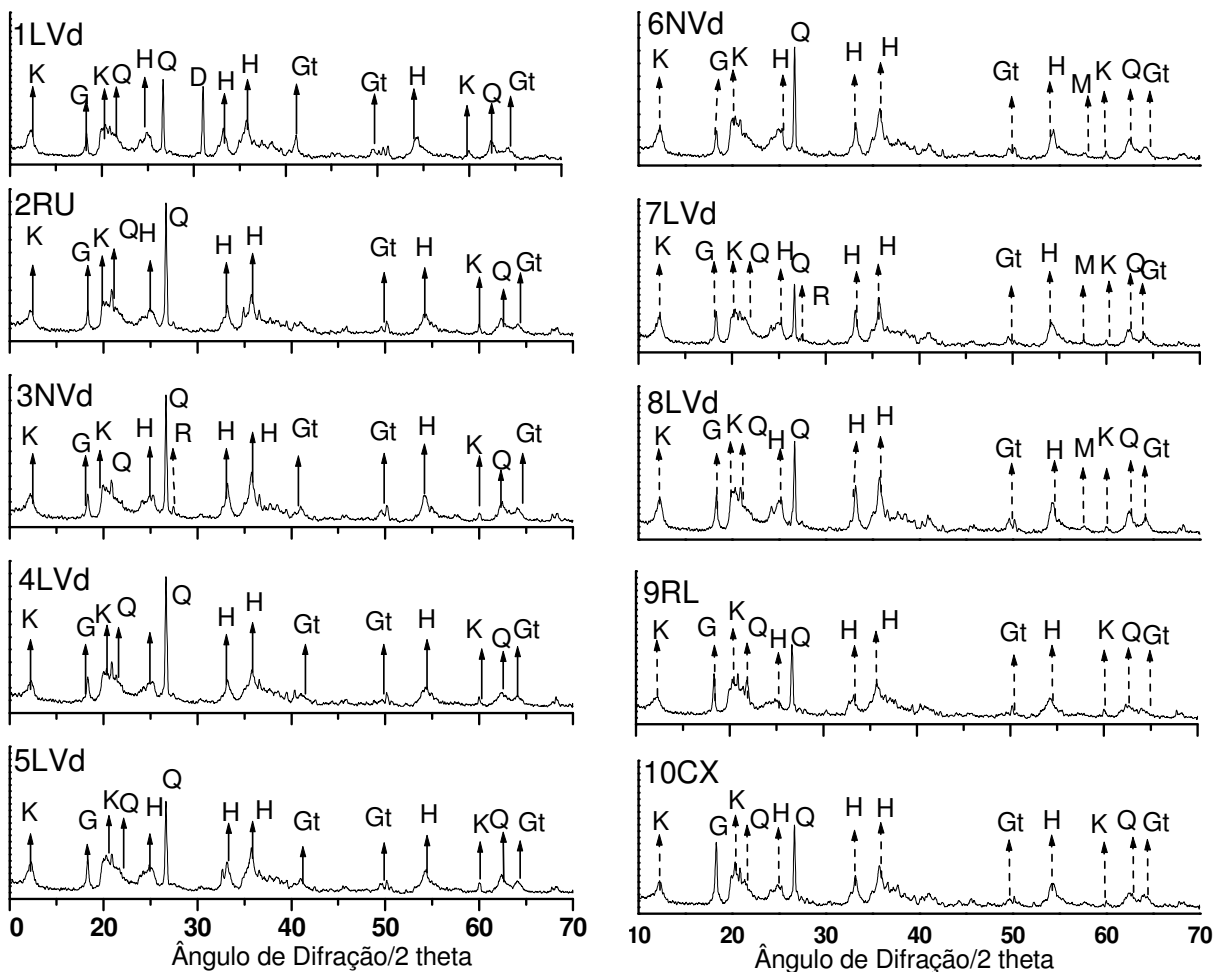


Figura 45: Difratomogramas de raios-X das amostras de diferentes sítios de solos submetidos ao mesmo manejo

Legenda: caulinita (C); dolomita (D); gibsitita (G); goetita (Gt); Hematita (H); magnetita (M); rutilo (R); quartzo (Q).

Os difratogramas das amostras dos solos (Figura 45), mostram a presença da caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, em todas as amostras. É um mineral argiloso, secundário, derivado do intemperismo de alumino-silicatos. Sua ocorrência é indicada pelas

difrações em 7,2; 4,3 e 3,59 Å. A Hematita, (Fe_2O_3) está presente nas 10 (dez) amostras de solo, é um mineral comum nos solos da região, os picos são indicados pelas difrações em 3,67 2,69; 2,51; 1,45 Å. A gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, está presente em todas as amostras de solo, é um mineral comum nos solos da região os picos aparecem em 4,85 e 1,79 Å. O quartzo SiO_2 aparece em todas as amostras com difrações em 4,25; 3,34; 1,54 Å.

A dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, aparece apenas na amostra 1LVd. Esse mineral provavelmente é devido à correção do solo com calcário dolomítico realizada antes da coleta da amostra. As difrações aparecem em 3,69, 2,88, 2,01 Å,

A magnetita Fe_3O_4 aparece nas amostras 3NVd, 4LVd, 5LVd, 6NVd, 7LVd, 8LVd e 9RL com difrações em 2,94; 1,60 Å. As amostras 2RU, 3NVd, 7LVd e 8LVd contêm rutilo (TiO_2), com picos em 3,24; 2,49; 1,49 Å.

Na Figura 46 é mostrado o espectro das amostras de solos obtidos em laboratório, com as respectivas bandas do sensor CCD e IRMSS do satélite CBERS-2.

9.3.3 Comportamento Espectral dos Solos Obtido pelo Satélite CBERS-2

A Figura 46 mostra os espectros de DRS-VIS para as 10 (dez amostras de solo), com as respectivas bandas do sensor CCD e IRMSS do satélite CBERS-2.

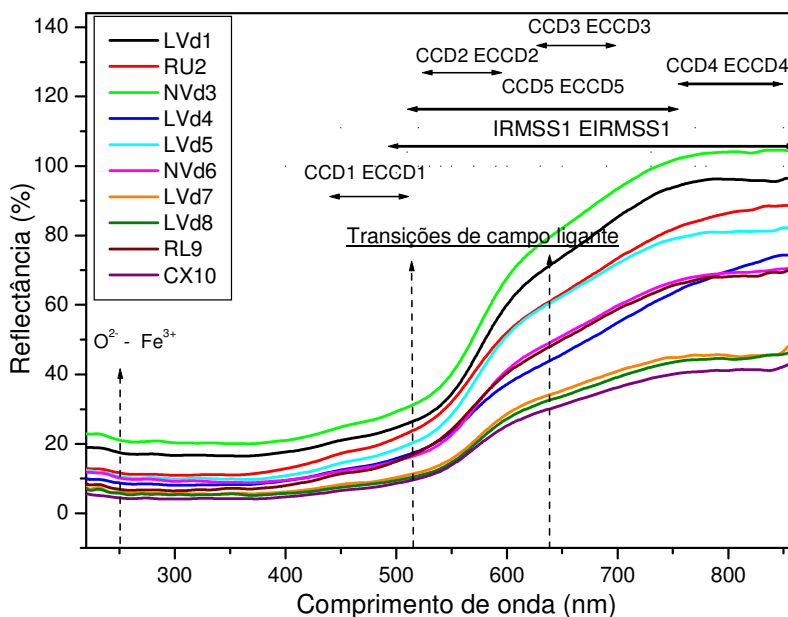


Figura 46: Espectros da região visível e parte do infravermelho próximo, com as bandas espectrais do CBERS-2

Nitidamente os espectros podem ser divididos em duas partes: uma que vêm do ultravioleta e vai até 600 nm fortemente influenciada pelas absorções das LMCT, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, em cerca de 220 e 260 nm e outra de 600 nm até o final, mais apropriada para caracterizar as diferentes amostras dos solos estudados.

Nesta região podem-se agrupar as amostras em quatro conjuntos: a) 3NVd e 1LVd, com as maiores percentagens de reflectância; b) 2RU e 5LVd; c) 4LVd, 6NVd e 9RL d) 7LVd, 8LVd e 10CX, com as menores percentagens de reflectância. Não há como atribuir uma estrutura química responsável isoladamente pela maior ou menor percentagem de reflectância. Pensamos que o espectro resulta da ação conjunta, e talvez com sinergismo das diferentes estruturas.

As características texturais também interferem nas respostas espectrais dos solos. Nas amostras com os maiores teores de silte e areia, existe uma tendência de diminuir a interferência principalmente da MO, aumentando a resposta espectral. Para as amostras 1LVd, 2RU, 3NVd e 5LVd, que apresentam valores de MO e CTC próximos (valores intermediários), no entanto, o conteúdo de silte e areia são significativos elevando as respostas espectrais.

Na região do infravermelho próximo (Figura 47), os espectros foram registrados a partir de 1670 nm (6000 cm^{-1}) a 2670 nm (3750 cm^{-1}). Os espectros da (Figura 47) têm suas repostas espectrais influenciadas pela MO, OH^- , água e argilominerais (caulinita e gibsita).

Na faixa espectral estudada (1670 nm a 2670 nm), percebe-se a interferência dos teores de MO na resposta espectral. Aspecto verificado nos espectros 4LVd, 6NVd, 9RL e 10CX, que possuem os maiores teores desse material, conforme demonstrado na Tabela 16 e menores respostas espectrais (Figura 47).

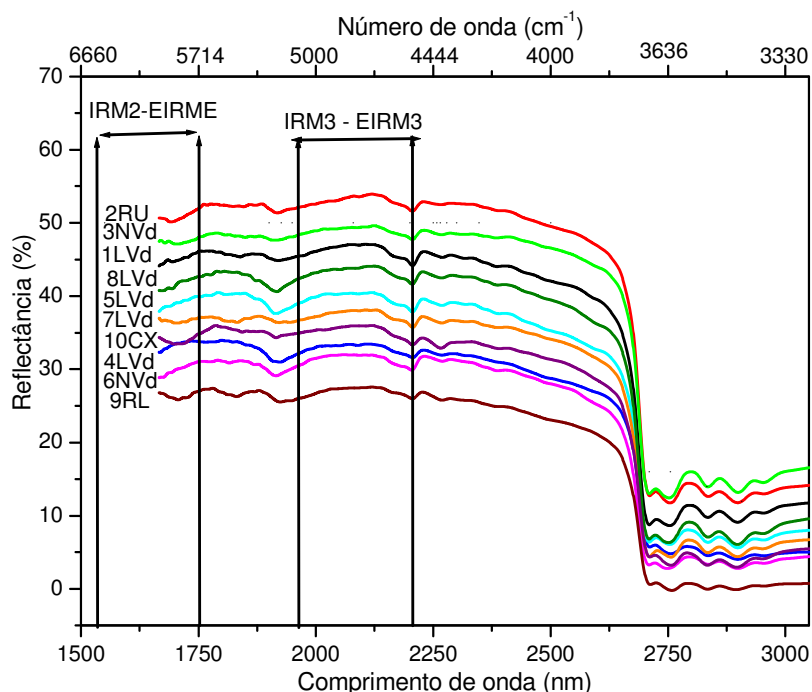


Figura 47: Bandas espectrais do IRMSS do CBERS-2 na região do infravermelho

Na faixa de 1670 nm a 1750 nm (Figura 47), verifica-se uma concavidade, em todos os espectros, provocada pela absorção de energia por compostos orgânicos. Na região de 1900 nm a 1950 nm, existe uma concavidade pronunciada nos espectros, pela presença da caulinita, de água e grupos OH^- (MENESES *et al.*, 2001; DEMATTÊ *et al.*, 2005; DALMOLIN *et al.*, 2005).

Na região centrada em 2200 nm, existe, em todos os espectros, uma faixa de forte absorção de energia, que é a principal região de manifestação da caulinita e feições de absorção relacionadas a moléculas de água e OH^- .

A gibsitita tem suas feições de absorção na faixa de 2250 a 2279 nm, destacando-se bem em todos os solos, exceto no 2RU e 9RL (Figura 47), que são solos menos intemperizados (DEMATTÊ *et al.*, 2005).

9.3.4 Análise de Componentes Principais utilizando os dados de laboratório e do Satélite CBERS-2

Para correlacionar os dados físico-químicos e espectrais de laboratório com os dados espectrais (sensores CCD e IRMSS) do satélite CBERS 2, foi utilizado o método de Análise das Componentes Principais – PCA, Módulo PLS-Toolbox, do aplicativo

Matlab 6.5 (MATHWORKS, 2006). Os dados inseridos no aplicativo compõem uma matriz, com 10 (dez) amostras por 25 variáveis.

O tratamento dos dados revelou 9 PCs (Tabela 18), totalizando 100% da variância acumulada. Desse conjunto foram, separadas 4 CPs, que representam 86,72 % da variância, para avaliação do conjunto de dados.

Tabela 18: Percentagem de participação na avaliação dos dados capturada pela PCA

CP	% Variância capturada PC	% Variância acumulada
1	42,18	42,18
2	23,97	66,14
3	12,10	78,24
4	8,33	86,72
5	4,95	91,53
6	3,84	95,37
7	2,26	97,63
8	1,28	98,91
9	1,09	100,00

A Figura 48 indica a variância capturada das variáveis, nas diferentes PCs. Nessa figura, através da percentagem de variância (%), é possível identificar em que PC ou PCs a variável é melhor explicada. Também é possível identificar o conjunto de variáveis que mais influenciam as PCs.

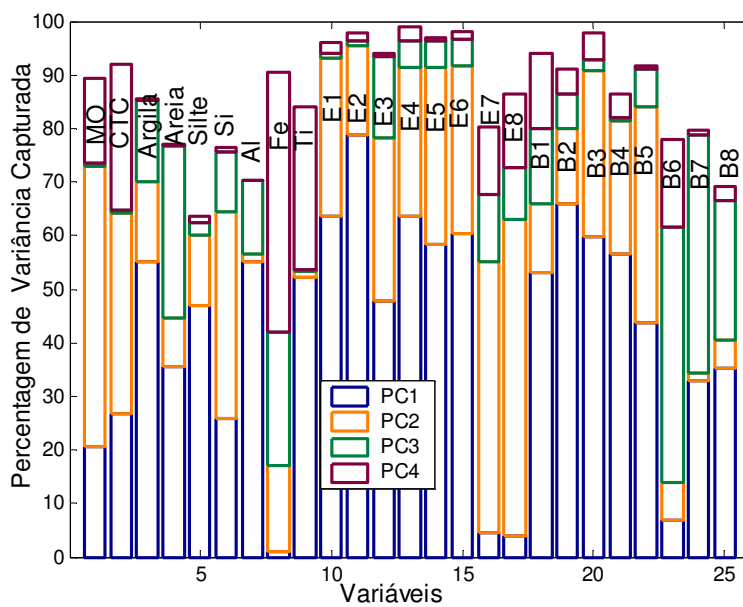


Figura 48: Percentagem de variância capturada para 25 variáveis

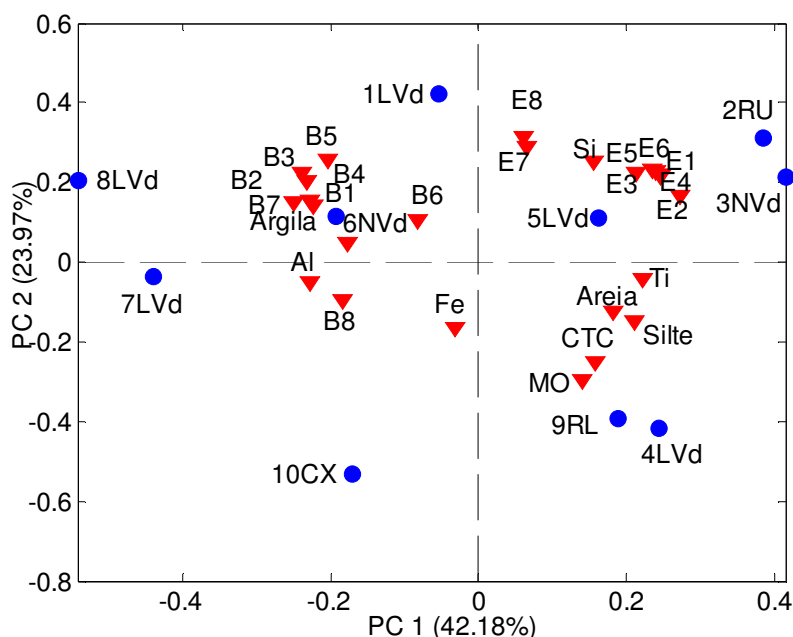


Figura 49: Gráfico das componentes principais PC1 x PC2

Os solos 2RU, 3NVd, 4LVd, 5LVd e 9RL estão no quadrante positivo da PC1 (Figura 49). As principais variáveis que estão agrupando essas amostras são os espectros (E1-ED5 e E6), além dos teores de silte e TiO_2 .

Os solos 2RU e 3NVd estão separados em razão da elevada resposta espectral. As amostras 4LVd e 9RL são separadas pelos teores de silte e TiO_2 .

No quadrante negativo da Figura 49 encontram-se os solos 1LVd, 6NVd, 7LVd, 8LVd e 10CX. As variáveis que mais influenciaram, no deslocamento destas amostras para este quadrante, são B1 a B5, B7 e B8, alumínio e argila. Os teores de Al_2O_3 e argila são mais elevados nas amostras 6NVd, 7LVd e 8LVd. As respostas espectrais, nas bandas de satélite B1 a B5, destacam-se nas amostras, 1LVd, 5LVd, 6NVd, 8LVd.

Na PC2 (Figura 49), os solos 1LVd, 2RU e 3NVd estão no quadrante positivo por apresentarem as melhores respostas espectrais (E1, E2, E3, E4, E5 e E6).

No quadrante negativo da PC2 (Figura 49), estão os solos 4LVd, 9RL, 10CX, em função do elevado teor de MO; para a amostra 7LVd é devido ao elevado teor de ferro.

Diferentemente do que ocorreu com os dados do satélite LANDSAT-7, agora as bandas espectrais de laboratório e de satélite não se correlacionaram positivamente, segundo a PC1 (42 %). O correlacionamento somente vai ser verificado na PC2 (24 %). Isto poderá ser consequência das respostas espectrais para os diferentes tipos de solo,

num só manejo (PD), conforme estudado agora com o satélite CBERS-2, e não para um único tipo de solo e diferentes manejos, como para o estudo com o satélite LANDSAT-7.

Na PC3 estão as amostras 1LVd e 9RL que estão no quadrante positivo (Figura 50), estão sendo influenciadas pelo elevado conteúdo areia (Tabela 16).

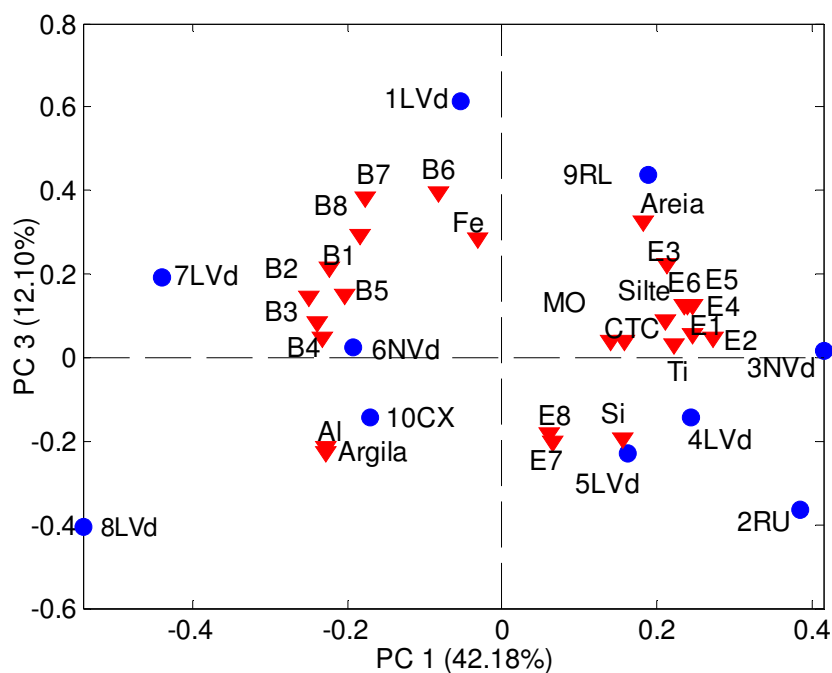


Figura 50: Gráfico das componentes principais PC1 x PC3

Em relação a PC4 (Figura 51) esta diferença melhor a amostra 7LVd em função do elevado teor de ferro e para os solos 3NVd e 10CX devido ao teor de silte.

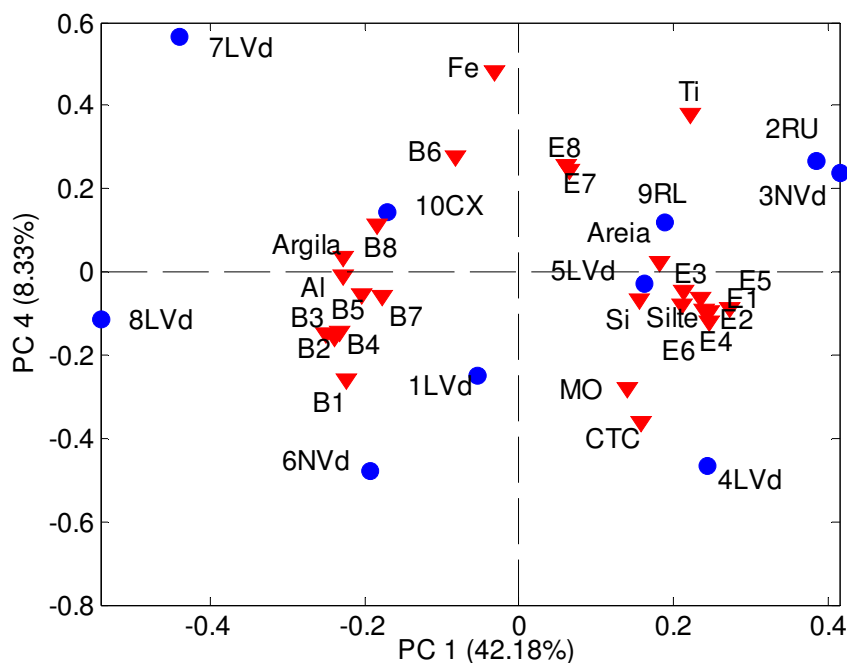


Figura 51: Gráfico das componentes principais PC1 X PC4

Os dados das PCs expostos nas Figura 49, Figura 50 e Figura 51 demonstram o bom potencial para o desenvolvimento de estudos do solo utilizando dados espectroscópicos e orbitais para o sensor CCD. Das variáveis utilizadas para estudar o comportamento espectral do solo, observou-se que MO, CTC, ferro, titânio e os dados texturais (argila, silte e areia), tiveram maior influência nos dados espectrais de laboratório e orbitais, separando ou agrupando as amostras solo similares.

De um total de 10 (dez) amostras, 7 (sete) apresentaram coerência nos resultados obtidos nas PCs, os dados físico-químicos podem interferir na resposta espectral, tanto nos dados obtidos em laboratório como nos orbitais do satélite.

No cruzamento da PC1 x PC2 (Figura 49), fica evidenciada a separação das amostras de menor e maior resposta espectral. A baixa resposta espectral dos solos 4LVd, 9RL e 10CX, é devido ao elevado teor de MO.

No solo 7LVd, os teores ferro, titânio e argila são interferentes mais expressivos na resposta espectral, aspecto também confirmado na PC3 (Figura 50). As amostras 1LVd, 2RU e 3NVd, têm alta resposta espectral, estão separadas no quadrante positivo da PC2 (Figura 49), apresentam esse comportamento espectral principalmente por possuírem elevados teores de silte e areia, o que contribui para elevar a resposta espectral.

Quando relacionadas às bandas do IRMSS com os respectivos espectros, observa-se um limitante maior, pois as bandas B6 e B7 têm resolução espacial de 80 m (pixel) e a B8 de 160 m.

A banda B6 (IRMSS) é pancromática e abrange a região do visível e infravermelho próximo; a resposta espectral é próxima das bandas B4 e B5, com pior resolução espacial (80 m), portanto, a informação obtida dessa banda pode ser dispensada.

Os espectros E1 a E8 (Figura 52), correspondem regiões dos espectro eletromagnético obtidos em laboratório, para as dez amostras de solo.

Os dados orbitais das bandas B7 e B8 do sensor IRMSS apresentaram correspondência muito fraca em relação aos dados espectrais obtidos em laboratório (Figura 53). Em relação à amostra 2RU, como as cenas foram obtidas em 26-03-05, logo após período de chuva, a radiação sofreu forte absorção pela água diminuindo a resposta espectral em todas as bandas do IRMSS (B6 a B8).

Os espectros obtidos em laboratório que correspondem às bandas do CBERS-2 aparecem na (Figura 52). Para avaliar o comportamento espectral, devem-se levar em consideração as análises físico-químicas, porque essas contribuem na resposta espectral média de cada pixel. Ainda em relação aos espectros obtidos em laboratório como E1 a E5 e E6 a E8, esses resultam de uma amostra do respectivo sítio de amostragem, cujo material foi homogeneizado, seco e sem a presença de restos de cultura. Portanto, ao se comparar os dados de satélite com os de laboratório, deve-se em consideração esses fatores.

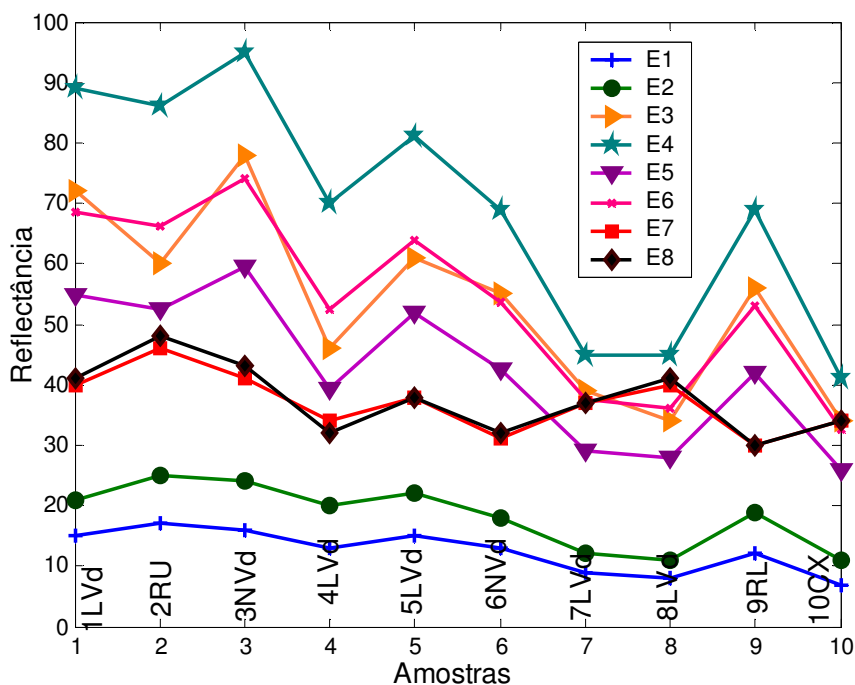


Figura 52: Espectros obtidos em laboratório, correspondentes aos sensores CCD (E1 a E5) e IRMSS (E6 a E8) do satélite CBERS-2

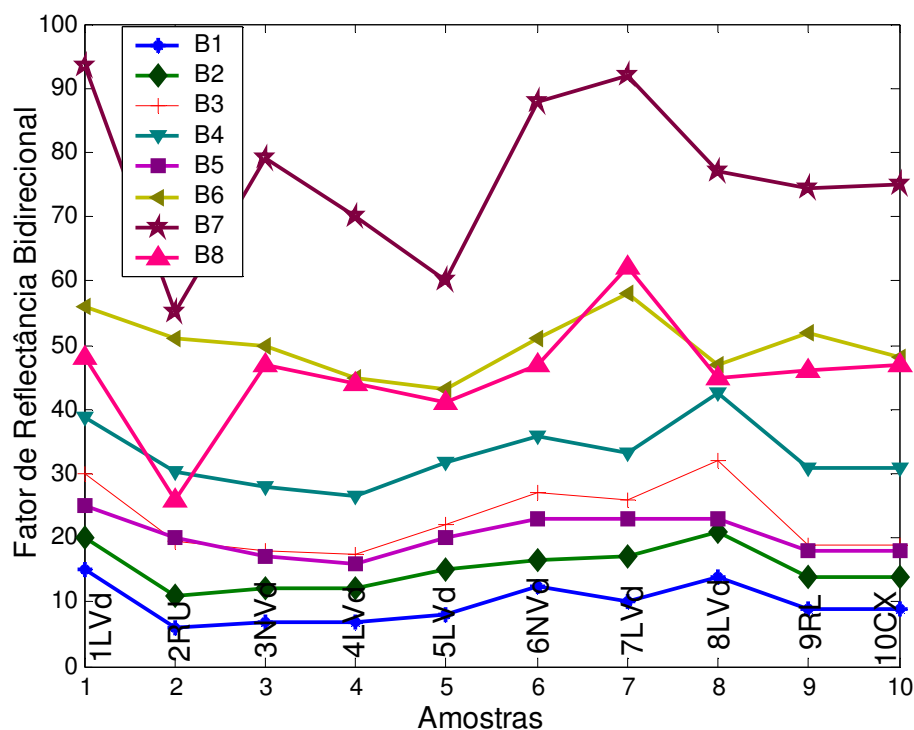


Figura 53: Espectros, correspondentes às bandas dos sensores CCD (B1 a B5) e IRMSS (B6 a B8) do satélite CBERS-2

A Figura 53 mostra o espectros das bandas do CBERS 2 dos sensores CCD(B1 a

B5) e IRMSS (B6 - B8), é importante mencionar, que os valores de reflectância obtidos representam uma resposta do alvo (sítio de amostragem), de forma intacta, ou seja com restos culturais, ervas daninhas e até mesmo a possibilidade de cultura em ciclo vegetativo inicial, que são interferentes da resposta espectral.

9.4 Conclusões Parciais

A utilização de Análise de Componentes Principais para avaliar as 25 variáveis, dentre as quais estavam os dados físico-químicos, espectroscópicos de laboratório e dados espectrais do satélite CBERS-2, demonstrou que esse método é adequado para avaliação das amostras de solo, pois agrupa ou separa as amostras associando-as às mesmas características.

A utilização de imagens do sensor CCD, embora apresentando limitações devido aos interferentes entre o satélite e o solo (restos de cultivo, ervas daninhas, ângulo de projeção das encostas e relevo), apresentou bom potencial para estudar o comportamento espectral do solo.

Diferentemente do que ocorreu com os dados do satélite LANDSAT-7, agora as bandas espectrais de laboratório e de satélite não se correlacionaram positivamente, segundo a PC1 com 42 % (Figura 49). O correlacionamento somente vai ser verificado na PC2 com 24 % (Figura 49). Isto poderá ser consequência das respostas espectrais para os diferentes tipos de solo, num só manejo (PD), conforme estudado agora com o satélite CBERS-2, e não para um único tipo de solo e diferentes manejos, como para o estudo com o satélite LANDSAT-7 .

Com a utilização de um espectro radiômetro portátil para coletar dados espectrais no campo em condições naturais e depois utilizá-lo também, em laboratório, para repetir a medição em ambiente controlado, é possível ter uma maior confiabilidade dos dados.

As imagens do sensor IRMSS não apresentaram grandes aptidões para o estudo da resposta espectral. Os limitantes são a pouca resolução espacial (80 e 160 m) e, também, o fato das imagens selecionadas terem sido obtidas no mês de março de 2005, logo após a colheita das lavouras (soja e milho) quando os restos culturais continuavam

nos solos e intensificando a resposta espectral.

Dessa forma, embora não sendo conclusivo, este trabalho é uma contribuição para o estudo dos solos por métodos rápidos e relativamente baratos, que podem disponibilizar um grande número de informações, sobre o comportamento espectral de solos de áreas maiores.

10 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas análises espectroscópicas, por EPR, DRIFT, DRUV-VIS, fluorescência de raios-X (XRF), difração de raios-X (XRD), análise de C, H, N, determinação de MO e cinzas, para as frações (AH, HU) extraídas de um latossolo do município de Pato Branco no Sudoeste do Estado do Paraná (ANEXO III). Estudou-se também por espectroscopias de DRUV-VIS e DRIFT a resposta espectral do solo utilizando os sensores ETM (satélite Landsat) e CCD, IRMSS (satélite CBERS-2).

Apesar da complexidade do sistema analisado e da falta de estudos detalhados da MO em solos tropicais e subtropicais, foi possível concluir que:

- Os valores de g obtidos por espectroscopia de EPR de todas as amostras de AH sugerem que os RLO detectados são de estruturas de semiquinonas.
- Os valores de n° de spin g^{-1} também são semelhantes, com tendência para maiores valores na amostra de solo sob floresta de pinus (AHMP). Quanto às larguras de linha, (ΔH), destaca-se o AHMN indicando alguma interação do RLO com orbitais de átomos pesados (p. e. Fe^{3+}).
- O n° de spin g^{-1} neste solo tropical é menor que o de solos de clima temperado devido a possível interação de Fe^{3+} com o-bifenolato deslocando o equilíbrio para menores teores de o-semiquinona,
- Os sítios de complexação dos íons Fe^{3+} poderiam estar localizados em argila ou MO. Considerando o baixo teor de cinzas nos AH, a possibilidade de complexação com argilas é pequena e a presença das linhas em $g \sim 4,3$ e $g \sim 9,0$ confirmam a formação de complexos de Fe^{3+} com a MO. O espectro de infravermelho indica a presença dessas estruturas apenas para as amostras AHPD, AHPA, AHMP.
- Pelos espectros de FTIR observa-se que os AH obtidos são praticamente livres de contaminantes argilo-minerais pela ausência das bandas típicas de deformação axial de OH de argilas na região de $3400-3700\text{ cm}^{-1}$, apenas as amostras de AHPD, AHPA, e AHMP têm a banda em 3600 cm^{-1} atribuídas a O-H de minerais. Os espectros de DRIFT das HU e solos mostram as

bandas atribuídas aos minerais caulinita, confirmado pelos difratogramas de raios-X, é nítida a importância de AH e AF na retenção de água no solo.

- Bandas largas de DRIFT em 3300 cm^{-1} (v O-H) de água em ligação de hidrogênio e bandas estreitas em 1650 cm^{-1} (δ O-H) de água são vistas nas amostras de solo inteiro e ausente nas amostras de huminas.
- Os valores da razão E_4/E_6 são bastante baixos para AH de solos, indicativo de que essas amostras apresentam alto grau de conjugação aromática, contrastando com o alto valor da razão atômica H/C.
- A baixa razão E_4/E_6 dos AH estudados pode ser devida à absorção no UV-Vis de compostos metálicos, e não de estruturas conjugadas, diferentemente do que ocorre em AH de solos de clima temperado, ou ainda pode ser explicado pelo fato de que a razão E_4/E_6 , também pode estar associada às ligações conjugadas de estruturas alifáticas insaturadas, indicando que os AH estudados são mais jovens.
- Esses solos são bastante intemperizados, indicando mineralogia 1:1, e são constituídos principalmente pelo argilo-mineral caulinita, conforme indicados nos difratogramas de raios-X. Todas as amostras apresentaram hematita, responsável pela cor avermelhada ao solo, devida a “cauda” da banda de transferência de carga L-M e a transição d-d permitidas por interação magnéticas $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$.
- Em razão da dificuldade em se baixar os teores de cinzas das amostras e huminas, é possível sugerir que a associação da matéria orgânica com os minerais de argila e óxidos, hidróxidos metálicos é extremamente forte.
- O seqüestro do carbono no solo está fortemente relacionado ao tipo de manejo. A PCA indicou que os solos com reflorestamentos, especialmente com *pinus* não apresenta as características que permitam seqüestrar o C. Possivelmente em razão de apresentar MO de mais difícil decomposição.
- O solo de mata nativa (SMN) apresentou as melhores características em relação ao conteúdo e a qualidade de MO para seqüestrar C.

- É possível avaliar várias características do solo (umidade, teor de ferro e MO, etc) utilizando a resposta espectral obtida por satélite.
- Os Dados do Satélite Landsat se correlacionou melhor no estudo do mesmo solo submetido a diferentes manejos. Enquanto que o CBERS-2 não apresentou boa correlação, provavelmente em razão das amostras pertencer ao mesmo manejo de diferentes tipos de solos.
- O estudo da correlação entre os dados das propriedades físico-químicas e espectrais do solo permite o acompanhamento de produtividade para fins de agricultura de precisão e o monitoramento dos impactos ambientais provocados pelas alterações antrópicas.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conservação do solo compreende o conjunto de práticas aplicadas para promover o uso sustentável do solo para o plantio. O manejo sustentável dos solos é aquele que permita sua utilização agrícola sem destruição total da cobertura vegetal natural e da biodiversidade local. O manejo adequado do solo tem papel relevante na diminuição do aumento do CO₂ para a atmosfera.

Considera-se que é possível explorar com mais detalhes o estudo do comportamento espectral do solo, como por, exemplo, direcionar a coleta das amostras com a passagem do sensor no local e dar continuidade a esse estudo ampliando as análises realizadas, assim como promover a interação entre as diferentes instituições de pesquisas (UFPR, UTFPR e INPE).

Recomenda-se que, em trabalhos futuros, os sítios de amostras sejam ampliados e preparados antecipadamente, deixando 50 % intacto e 50 % arado e nivelado, assim, a parte arada estará isenta dos interferentes (restos culturais, ervas daninhas, etc.).

Os dados de reflectância da parte intacta e arada podem gerar um fator de correção adequado para se extrapolar o estudo para ambientes maiores, que apresentarão as condições de sítios amostrais intactos. Outro aspecto importante é a necessidade de controlar a radiação da superfície, umidade do solo e espessura óptica da atmosfera, e na seqüência, coletar as amostras na data e hora de imageamento do solo pelo satélite.

Para a continuidade dos trabalhos do LABPAM, será realizado o estudo do mesmo tipo de solo submetido a diferentes manejos, utilizando a comparação entre diferentes tipos de satélite como: QUICKBIRD, LANDSAT, CBERS-2, ASTEN.

REFERÊNCIAS

- AIKEN, G. R. Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New Iork: John Wiley& Sons, 1985.
- ANDREUX, F. **Humus in Terrestrial Ecosystems** , Italy, 1996.
- BAIRD, C., **Química Ambiental**. Ed Bookman. 2ª ed, Porto Alegre, 2002.
- BAYER, C., MARTIN-NETO., L., SAAB, S. C. Diminuição da humificação da Matéria Orgânica de um Cambissolo Húmico em Plantio Direto. **R. Bras. Ci. Solo.** v. 27: 537-544, 2003.
- BAYER, C., et al., Armazenamento de Carbono em frações Lábeis da Matéria Orgânica de um Latossolo Vermelho sob Plantio Direto. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 39, n 7, p. 677-683, 2004.
- BEN-DOR, E. Quantitative remote sensing of soil properties. *Adv. Agron.* V. 75, p. 174-243, 2002.
- BOUCOT, A. J; GRAY, J. Critique of Phanerozoic Climatic Models Involving Changes in the CO₂ content of the atmosphere. **Earth-Science Reviews.** V. 56, n1-4, p.1-159, 2001.
- BRAGA, B. *et al.*, **Introdução à Engenharia Ambiental**. Editora Prentice Hall, São Paulo, 2002.
- BRONICK, C. J., LAL, R. Soil structure and management: a review. **Geoderma.** v. 124, p. 3-22, 2005.
- BROWN, S & LUGO, A. E, 1982. The Storage and production of organic matter tropical forest and their role in the global carbon cycle. **Biotropical.** v. 14, p. 167-187, 1982.
- BUDZIAK, C. R., MAIA, C. M. B. F., MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova.** .v. 27, N. 3, p. 399-403, 2004.
- CANELLAS. L. P., et al. Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. *Sci. Agric.* v. 61, N. 1, p. 53-61, 2004.
- CAPRIEL, P. et al., Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. **Soil Biolo. Biochem.** V. 27, N. 11, 1453-1458, 1995.
- CHOUDHURI, A. **Geoquímica para graduação**. Campinas, São Paulo, UNICAMP, 1007

- CHAVES, Jr. P. S., Image-based atmospheric corrections – revisited and improved. **photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, Bethesda, 62: 1025-1036, 1996.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E_4/E_6 Ratio. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 41, p. 352-358, 1977.
- DA SILVA, L. A., ANDRADE, J. B., TOMA, H. E. Electronic spectra of Chevreul's salts. **J. Braz. Chem. Soc.** v.13 N 5, 624-628, 2002.
- DA SILVA, L., OLIVEIRA, A. R. S., MANGRICH, A. S., Environmental pollution level as determined by EPR spectroscopy analyses and oxidation power of humic acids extracted from aquatic (under mangrove forest) sediment samples, 11th IHSS Conference, Boston, USA, Proceedings, p.431-433, 2002.
- DALMOLIN, R. S. D., GONÇALVES, C. N., KLAMT, E., DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. *Ciência Rural*. V. 34, Nº 002, p. 481-489, 2005.
- DEIANA, S. et al., Analytical and spectroscopic characterization of humic acids acids extracted from sewage sludge, manure and wormcompost. **Soil Sci.** v. 150, p. 420-424, 1990.
- DEMATTE, J. A. M. et al. Comparação entre mapas de solos obtidos por sensoriamento remoto espectral e pelo método convencional. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.39, n.12, p.1219-1229, 2004.
- DEMATTE, J. A. M., CAMPOS, R.C., ALVES, M., FIORIO, P. R., NANNI, M. R. Visible-NIR reflectance: A new approach on soil evolution. **Geoderma**, 121: 95-112, 2005.
- DOMY C. A. **Biogeochemistry of trace metals**. USA, 1992.
- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Serviço de Produção de Informação. Brasília, DF, 1999.
- FIDÊNCIO, P. H., POPPI, R. J., ANDRADE, J. C. Determination of organic matter in soils using radial basis of function network and near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. P. 125-143, 2002.
- FIORIO, P. R. **Dados radiométricos obtidos nos níveis terrestre e orbital na avaliação de solos**. Piracicaba, SP, 2002. Tese (Doutorado em Agronomia), ESALQ-USP.
- FISCHER, W. R., SCHWERTMANN, U. The formation of hematite from amorphous

iron (III) hydroxide. **Clays and Clays minerals**. v. 23, p. 33-37, 1975.

FOLLET, R.F Soil Management Concepts and Carbon Sequestration Zin Cropland Soils. **Soil & Tillage Research**. v. 61, p. 77-92, 2001.

FREIXO, A., CANELLAS, L. P., MACHADO, P. L. A. Propriedades estruturais da matéria orgânica leve e livre e intra-agregados de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do solo**. v. 26, p. 445-453, 2002.

GALLI, C., INNES, J. B., HIRSH, D. J., BRUDVIG., G. W. Effects of dipole-dipole interactions on microwave progressive power saturation of radicals in proteins. **J. Mag. Reson.**, series B. v. 110, p. 284-287, 1996

GALVÃO, L. S. PIZARRO, M. A. & EPIPHANIO, J. C. N. Variations in reflectance of tropical soils: spectral-chemical Composition relationships from AVIRIS data. **Remote Sens. Environ**. v. 75, p. 245-255, 2001.

GARRETT, T. M., MILLER, P. W & RAYMOND, K. N., 2,3-Dihydroxyterephthalamides: Highly Efficient Iron(III)-Chelating Agents. **Inorg. Chem**. v.28, p. 128-133, 1989

GUELZOFF, T. F., RICE, J. A., Does humic acid form a micelle: **Science total environmental**. v. 152, p.31-35, 1994.

GUIMARÃES, E., MANGRICH, A. S., MACHADO, V. G., TRAGHETTA, D.G., LOBO, M. A. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and ¹HNMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vermicomposts. **Journal. of Brazilian chemical society**, v. 12, p. 734-741, 2001.

HAYES, M. H. B, CLAPP, C. E. Humic Substances: Considerations of Compositions, Aspects of Structure, and Environmental Influences. **Soil Science**. v. 166, p. 723-737, 2001.

INPE: SOFTWARE SPRING: Versão 4.1 Disponível em www.inpe.br, acesso em 2005.

ISLAM, K., A. MCBRATNEY., SINGH, B., Rapid estimation of soil variability from the convex hull biplot area of topsoil ultra-violet, visible and near-infrared diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, 128: 249-257, 2005.

JEZIERSKI, A., CZECHOWKI, F., JERZYKIEWIEZ, M., CHEN, Y., DROZD, J. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in

humics acids from compost, soil, peat and brown coal. **Spectrochim. Acta (A)**. v. 56, p. 379-385, 2000

KAMPF, N., SCHWERTMANN, U. Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinite soils by X Ray diffraction. **Clay Minerals**. v. 17, p. 313-327, 1982.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1985.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Japan Scientific Society Press. Tokyo, and Elsevier: Amsterdam, 1987.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate changes. **Geoderma**. 123: 1-22, 2004.

LAMPARELLI, R. A. C. , ROCHA, J. V., BORGHI, E. **Geoprocessamento e agricultura de precisão: Fundamentos e Aplicações**. Livraria e editora agropecuária LTDA, Guaíba-RS, 2001.

LEPSCH, I. F. **Formação e Conservação dos Solos. São Paulo**. Oficina de textos, 2002.

LICHTFOUSE, E. A Novel model of humin. **Analusys**. v. 27n.5, p. 385-386, 1999.

MACCARTHY. P. et al., **Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Reading**. American Society of Agronomy, Inc, USA, 1990.

MACHADO, P. L. O de A. Carbono do solo e a mitigação da mudança climática global. **Química Nova**. v. 28 n. 2, p. 329-334, 2005

MAIA, C. M. B. F., MANGRICH, A. S., BUDZIAK, C. R., DOS SANTOS, J. C. P., Spectroscopic and Chemical Characterization of Humic Structures through Composting Advance of Sawdust/paper mill sludge, **11th IHSS Conference**, Boston, USA, Proceedings, p. 359-361, 2002.

MANGRICH,, A. S., et al., Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. **Metal Materials and Processes**, v. 17, n. 3-4, p. 243-248, 2005.

MANGRICH, A. S., *et al*, Electron Paramagnetic Resonance And Ultraviolet-Visible Spectroscopic Evidence For Copper Porphyrin Presence In Actinomycete Melanins From Soils. **Biol. Fert. Soil**. v. 26, p.341-345, 1998.

MANGRICH, A, S. **Ressonância Paramagnética Eletrônica no Estudo da Interação de Íons Metálicos com Ligantes Macromoleculares do Ambiente**. Tese Apresentada para concurso de Professor Titular. Curitiba, 1993.

- MASSON, S. F. **Chemical evolution**. Oxford Clarendon, Press, 1995.
- MARCONDES H., et al., **Poluentes Atmosféricos**. São Paulo-SP, Editora Scipione, 1990.
- MARCHIORI JÚNIOR, M, MELO W.J.de. Alteração na Matéria Orgânica e na Biomassa Microbiana em Solo de Mata Natural Submetido a Diferentes Manejos. **Pes. Agropec. Bras.** v. 35, n.6, 1177-1182, 2000.
- MATHWORKS. Matlab 6.5. The Language of Technical Computing,. Version 6.5.0.180913a Release 13. Licença do DQ/UFPR, 2006.
- MCKENZIE, N. J., CRESSWELL, H. P., RYAN, P. J., GRUNDY, M. Contemporary land resource survey requires improvements in direct soil measurement. **Commun. Soil Sci.Plant Anal.** 31, 1553-1569, 2000.
- MCBRIDE, M. B. Transition metal bonding in humic acid: an ESR study. **Soil Sci.** v. 126, p. 200-209, 1978.
- MENESES, P. R., PONTARA, C. P., SILVA, F. H. F., MADEIRA-NETO, J. C. Comportamento da reflectância espectral de filitos carbonosos mineralizados em ouro. *Revista Brasileira de Geociências*, V. 31, Nº 1, p. 83-88, 2001.
- MERINO, A., PÉREZ-BATALLÓN, P., MACÍAS, F. Responses of Soil organic matter and greenhouse gas fluxes to soil management and land use changes in a humid temperate region of southern Europe. **Soil Biology & Biochemistry.** v. 36, p.917-925, 2004.
- MESSERSCHMIDT, I. **Análise Quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada**. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Ciências). UNICAMP.
- NAIDJA, A., HUANG, P. M., ANDRESON. D. W. & VAN KESSEL. C. Fourier transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated CO₂ and N fertilization. **Applied Spectroscopy.** v. 56, N 3, 2002.
- NOVOTNY, E. H., GERZABEC, M., BLUM, W. E. H., MANGRICH, A. S., Soil management system effects on size fractionated humic substances, **Geoderma**,. v. 92, p. 87-109, 1999.
- OLENDZKI, R. N. **Caracterização das interações da substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição**

de dados essenciais para avaliação global do sequestro de carbono no solo. Curitiba, PR, 2006. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), UFPR/DQ.

ORIGINLAB CORPORATION. Version 6.1, Licença do DQ/UFPR, 2000.

PAIM, S., LINHARES, L.F, MANGRICH. A.S., & MARTIN, J.P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biol Fertil. Soils.** v. 10, p. 72-76, 1990.

PAUSTIAN, K., *et al.* Agricultural soil as a sink to mitigate CO₂ emissions. **Soil Use and management** .v. 13, 30-244, 1997.

PEURAVUORI, J. PIHLAJA, K. Molecular size distributions and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta.**v. 337, p. 133-149, 1997.

PEREIRA, B. F. **Novas abordagens no preparo e na caracterização de substâncias húmicas.** Curitiba, 2004. Tese (Doutorado em Química) Setor de Ciências Exatas – UFPR.

PICCIRILO, E. M., MELFI, A. J. Mesozoic flood volcanism of the parana basin. USP, Instituto Agrônomo e Geofísico, São Paulo, 1988.

PICCOLO, A., Humus and Soil Conservation. In: **Humic Substances in terrestrial ecosystems.**..Ed Elsevier Science, 1996.

PICCOLO, A. The supramolecular structures of humic substances. **Soil Science.** v. 166, p. 810-832, 2001.

RICE, J. A. HUMIN. **Soil Sci.** v. 166, n. 11, 848-857, 2001

SCHULTEN, H-R., SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften.** v. 80, 9-30, 1993.

REZENDE, M.O. DE O. **A importância Ambiental das Substâncias Húmicas.** Texto crítico para Concurso de Livre-Docência. Instituto de Química - Universidade de São Carlos. São Carlos, 1999.

ROCHA. J.C., ROSA, A.H. **Substâncias Húmicas Aquáticas:** Interação com espécies metálicas. Ed. UNESP, São Paulo, 2003.

ROSSEL, R. A. V., WALVOORT, D. J. J., MCBRATNEY, A. B., JANIK, L. J., & RUSSEL, J. D., FRASER, A. R. **Clay Mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods.** Cap. 2 Infrared Methods. Editado por M. J. Wilson, Chapman & Hall, London, 1994.

- SCHULTEN, H-R., SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**. v. 80, 9-30, 1993.
- SJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared, or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, v. 131, p. 59-75, 2005.
- SENA, M. M. et al., Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**. v. 23, N.4, p. 547-556, 2000.
- SENESI, N., Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. **Advances in Soil Science**. 14: 77-130, 1990.
- SENESI, N., Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. **Analytica Chimica Acta**. v. 232, p. 51-75, 1990
- SCHNITZER, M., KHAN, S.U. **Soil Organic Matter**. New York, Elsevier ,1978.
- SCHNITZER, M., KODAMA, H., & RIPMESESTER, J.A., Determination of the Aromaticity of Humic Substances by X-Ray Diffraction Analysis. **Soil. Sci. Soc. Am. J.** 55: 745-750, 1991.
- SCHLESSINGER, W. H. **Biogeochemistry: An Soils and Global Change**. 2nd ed., San Diego, California, Ed Academic 1997.
- SHERMAN, D. M & WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, Washington, D.C, 70, 1262-1269, 1985.
- SCHREINER, W. H., et al., Paramagnetic anisotropy of a natural kaolinite and its modification by chemical reduction, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 241: p. 422–429.2002.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.
- SOUZA, C. G. **Manual técnico de pedologia** – Série manuais técnicos em geociências. IBGE, N. 4, Rio de Janeiro, 1995.
- STEELINK, C. & TOLLIN, G. Stable free radicals in soil humic acid. **Biochimica et Biophysica Acta**. V. 59, p. 25-34, 1962.
- STEIN, L.T., KOLEA, S., WAENUM, J. M., DAVIES, G., JASEN, S. A. Conformational modelling of a proposed building block of humic acid: Searching

chirally undefined conformational space. In: DROZD. J., GODET, J. J., SENESI, N., & WEBER, J. The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection. PT-SH- Polish Society of humic substances. P. 73-77, 1997.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, and Reactions**, 2nd, Ed. Wiley, New York, 1994.

SWIFT, RS. Sequestration of carbon by soil. **Soil Sci.** v. 166, n.11, p. 858-871, 2001.

VENTURI, L. A. B. *Praticando Geografia: técnicas de campo e laboratório em geografia e análise ambiental*. São Paulo. Oficina de Textos, 2005.

VOGEL, E., GEBNER, R., HAYES, M.H.B., KIEFER, W. Characterization of Humic Acids by Means of SERS. **Journal of Molecular Structure**. V.482, p. 195-199, 1999.

WALKLEY, A., & BLACK, I. A., An examination of the soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Sci.** v. 37, p. 29-38, 1934.

WERSHAW, R. L. Molecular aggregation of humic substances. **Soil Sci.** v. 164, p 803-813, 1999.

XING, B. & CHEN, Z. Spectroscopic evidence for condensed domains in soil organic matter. **Soil Sci.** V. 164, N1, p. 40-47, 1999.

ZULLO JR, J. et al. (03-05-2006), Pré-Processamento das Imagens de Satélite. Cepagri-Unicamp. <http://orion.cpa.unicamp.br/html/cignum1.html>.

ANEXO I

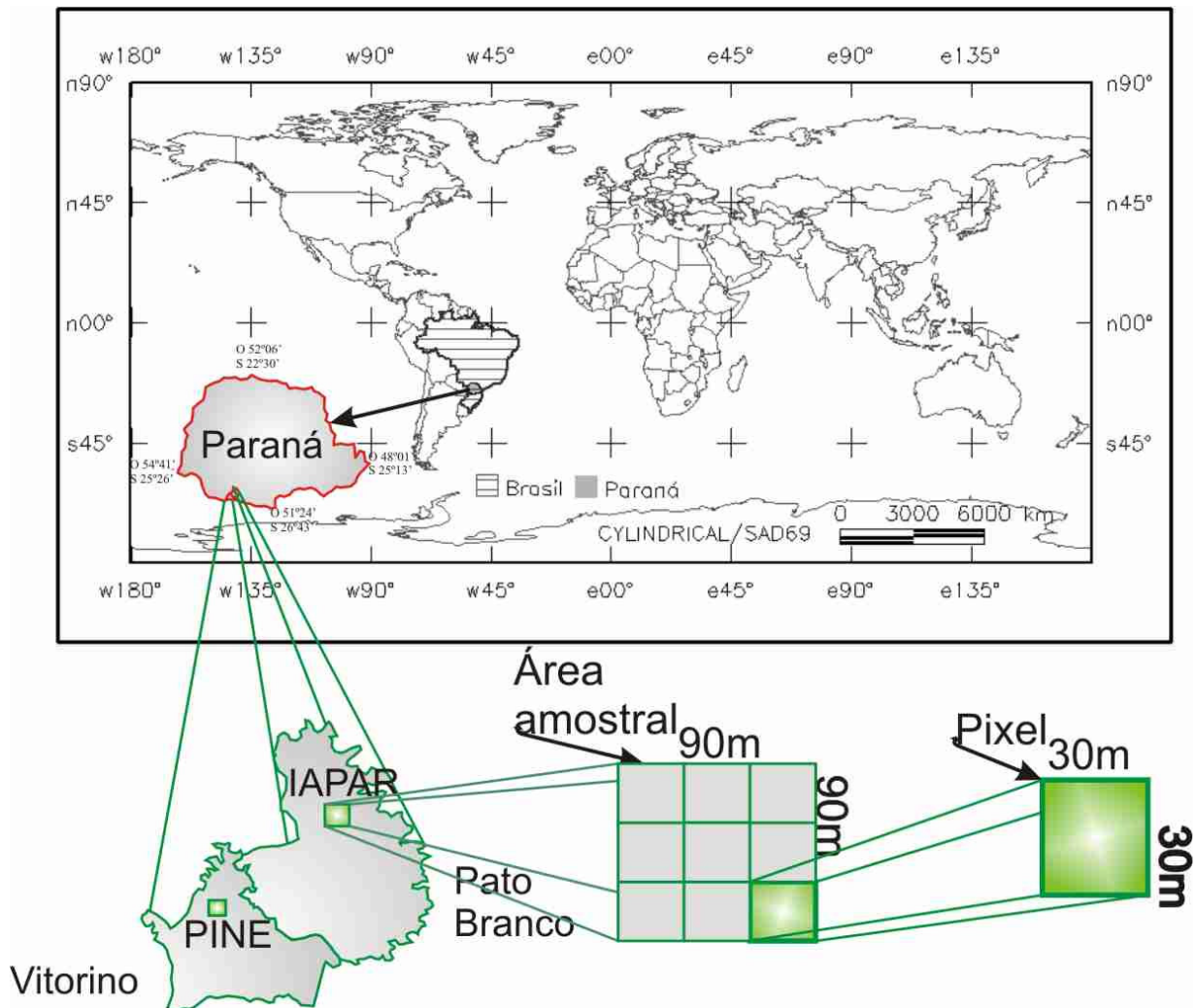


Figura 54: Localização da área e identificação dos pontos de amostragem no estudo da reflectância do satélite LANDSAT-7

ANEXO II

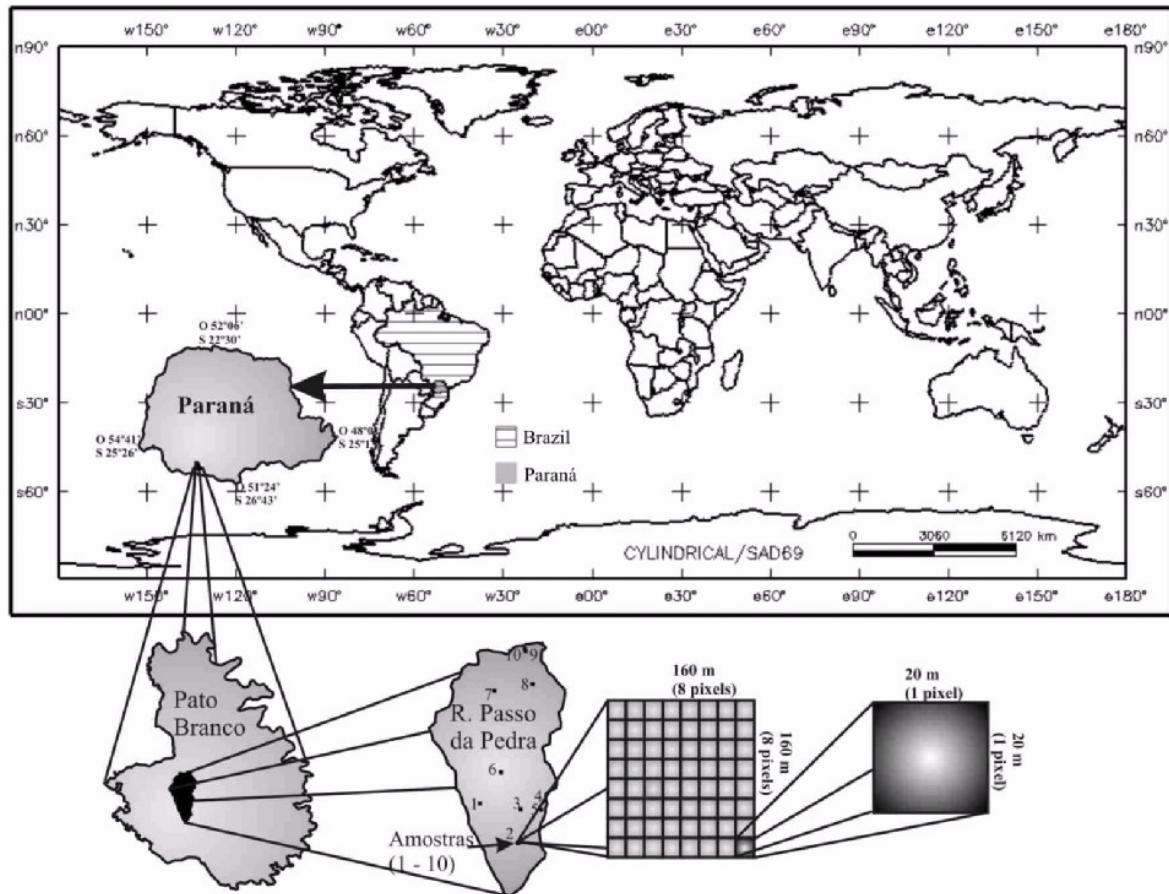


Figura 55: Localização da área e identificação dos pontos de amostragem no estudo da reflectância do satélite CBERS-2

ANEXO III

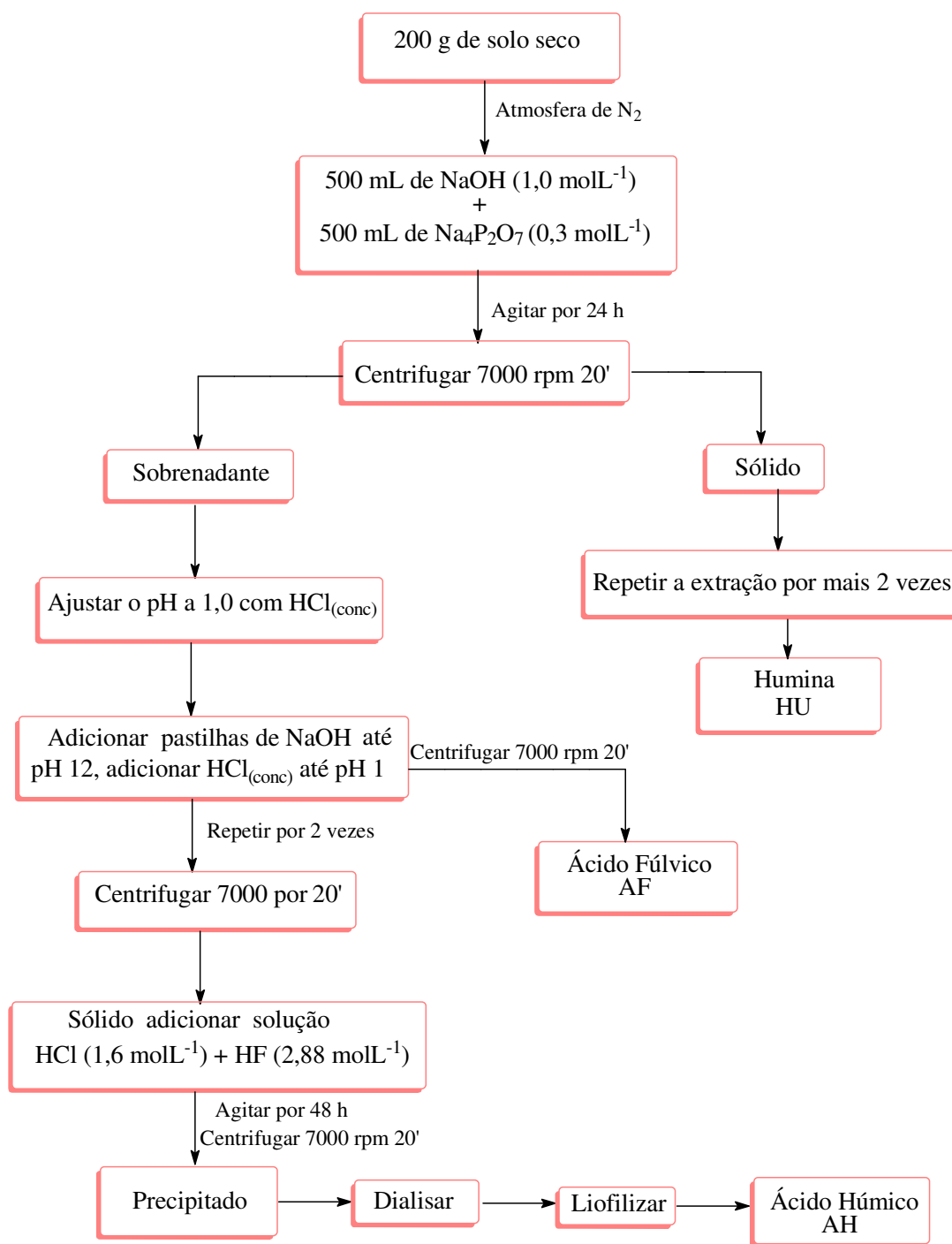


Figura 56: Fluxograma de extração de AH (PICCOLO, 1996)

ANEXO IV

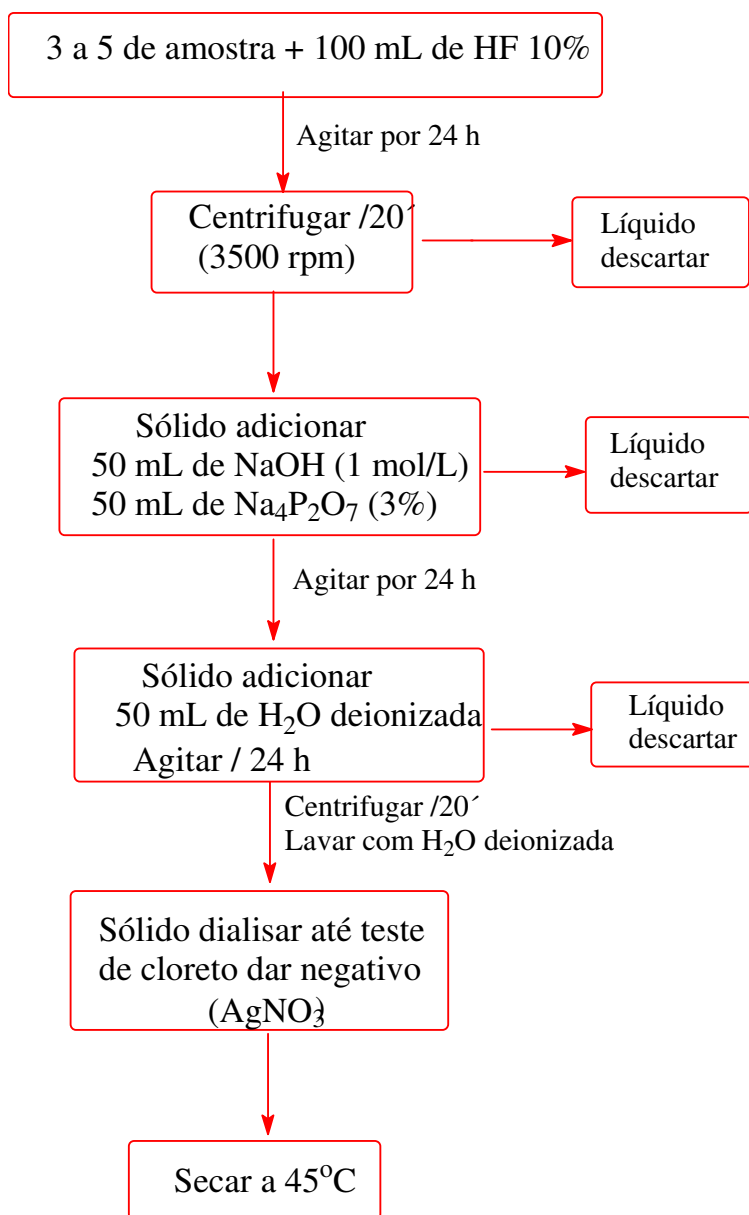


Figura 57: Fluxograma de extração de HU (PICCOLO, 1996)

ANEXO V

ARTIGO PUBLICADO COM O GRUPO

1. MANGRICH, A. S., GIANNONI, R. A., LOMBARDI, K. C., PEREIRA, B. F., OLENDZKI, R. N., GUIMARÃES, E., BUDZIAK, C. R., NOVOTNY, E. H., DOS ANJOS, A., SILVA, F. A., DOS SANTOS, J. C. P., DO VALLE, T., VUGMAN, N. V. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. *Metals Materials and Process*, V. 17, n. 3-4, p. 243-248, 2005.
2. TOMAZONI, J. C; GUIMARÃES E. A sistematização dos fatores da EUPS em SIG para a quantificação da erosão laminar na bacia do Rio Jirau. **Revista Brasileira de Cartografia**. Nº 57/03, p. 235-244, 2005.

ARTIGOS COMPLETOS

1. TOMAZONI, J. C., GUIMARÃES, E., MANGRICH, A. S Application of physical-chemical and spectral data acquired in laboratory and orbital levels in characterization of brazilian soils. Remote sensing of environmental (submetido).
2. GUIMARÃES, E., TOMAZONI, J. C., MANGRICH, A. S. Correlation between soil analysis data obtained from the LANDSAT-7 satellite image and that obtained from diffuse reflectance spectroscopy in the laboratory (a ser submetido).

TRABALHOS RESUMIDOS EM EVENTO

1. MANGRICH, A .S., PEREIRA, B. F., BUDZIAK, C. R., GUIMARÃES, E., OLENDZKI, R. N., Inorganic-organic interactions on peats and soils humic acids. In: XII Brazilian Meeting On Inorganic Chemistry and II JOINT Brazilian/Italian Inorganic chemistry Meeting, 2004, São Carlos, SP.
2. MANGRICH, A. S., PEREIRA, B. F., BUDZIAK, C. R., GUIMARÃES, E., OLENDZKI, R. N., Interação orgânica-inorgânica em ácidos húmicos e turfas. In: XII Encontro de Química da Região Sul, 2004, Guarapuava, PR.
3. GUIMARÃES, E. MANGRICH, A S., TOMAZONI, J. C. Efeito da vegetação de cobertura na correlação entre dados de análise de solos por imagem do satélite LANDSAT-7 e os obtidos em laboratório por reflectância difusa. In: 29ª Reunião Anual da SBQ, Maio, 2006.
4. GUIMARÃES, E. MANGRICH, A S., TOMAZONI, J. Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy (DRUVVIS) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy Applied to the Study of Humic Substances. 13th Meeting the INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. 30 de julho a 4 de agosto de 2006, Karlsruhe, Germany.